



**Escuela Técnica Superior de Ingeniería**

Grado en Ingeniería Electromecánica

## **Trabajo Final de Grado**

# Alternativas para el almacenamiento termoquímico de energía solar a alta temperatura

Pedro Antonio Pulido Núñez

Tutor: Carlos Ortiz Domínguez

Sevilla, julio de 2020



## Resumen

En este trabajo se hace una introducción sobre el uso de energía procedente de fuentes renovables y no renovables, diferenciando el principal inconveniente de cada una de ellas, una comparativa de los tipos de sistemas de almacenamiento que hay según la tecnología usada, resaltando en las características de los sistemas de almacenamiento de energía solar térmica mediante procesos termoquímicos, destacando por presentar mayor densidad de energía, mayor periodo de almacenamiento, capaz de transportar la energía distancias infinitas, almacenamiento de energía a temperatura ambiente, pero los inconvenientes que presenta son la escasa madurez del sistema, además de necesitar la tecnología más compleja.

En este documento se ha tomado como alternativa el hidróxido de calcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) para usar como modelo en la simulación de la aplicación TES, debido al interés que ha hecho proporcionar por sus excelentes propiedades, siendo capaz de cumplir y no tener puntos desfavorables con el criterio fijado para la selección del candidato del modelado del sistema. Tras realizar la simulación del sistema se ha llegado a unos resultados en los que la eficiencia del sistema tras almacenar la energía procedente de la CSP hasta realizar la extracción de la energía para la generación de electricidad ha sido de un valor relevante para el futuro almacenamiento de la energía solar a alta temperatura. Aunque hay que tener en cuenta que para las hipótesis del modelo se han tomado consideraciones ideales señaladas en el documento que por el contrario en la realidad no ocurre.

Palabras clave: almacenamiento de energía termoquímico, hidróxido de calcio, óxido de calcio, energía solar concentrada.

## Abstract

In this work an introduction is made on the use of energy from renewable and non-renewable sources, differentiating the main disadvantage of each of them, a comparison of the types of storage systems that there are according to the technology used, highlighting the characteristics of solar thermal energy storage systems through thermochemical processes, noted for presenting higher energy density, longer storage period, capable of transporting the energy infinite distances, energy storage at room temperature, but the disadvantage of the low maturity of the system.

In this work an introduction is made on the use of energy from renewable and non-renewable sources, differentiating the main disadvantage of each one of them, a comparison of the types of storage systems that there are according to the technology used, highlighting the characteristics of solar thermal energy storage systems through thermochemical processes, standing out for presenting greater energy density, longer storage period, capable of transporting the energy infinite distances, energy storage at room temperature, but the disadvantages presented are the low maturity of the system, in addition to requiring a more complex technology.

Keywords: thermochemical energy storage, calcium hydroxide, calcium oxide, concentrated solar power.

## Índice

1. Introducción .....	7
1.1. Energía solar concentrada (CSP) .....	7
1.2. Importancia del almacenamiento de energía .....	8
1.3. Tipos de almacenamiento térmico .....	9
1.4. Algunos casos de almacenamiento de energía en plantas CSP .....	11
1.5. Almacenamiento termoquímico (TCES) .....	12
2. Alternativas de almacenamiento termoquímico .....	14
2.1. Clasificación de principales sistemas .....	14
2.1.1. Sistemas hidrogenados: hidruros metálicos. ....	15
2.1.2. Sistemas carbonatados .....	18
2.1.3. Sistemas basados en hidróxido .....	22
2.1.4. Sistemas Redox .....	27
2.1.5. Sistema de amoníaco. ....	31
2.1.6. Sistema orgánico .....	34
3. Análisis de las alternativas (TCES) .....	41
3.1. Establecimiento de criterio .....	41
3.2. Análisis .....	42
4. Modelado y simulación .....	46
5. Conclusiones .....	54

## Índice tablas

Tabla 1. Características de los sistemas de almacenamiento (Pardo et al., 2014). ...	9
Tabla 2. Plantas de concentración solar de mayor capacidad actualmente (SolarPACES, 2019).....	11
Tabla 3. Valores termodinámicos calculados para la reacción de $2BaO_2 \rightarrow 2BaO + O_2$ (Jutsen et al., 1978). ....	29
Tabla 4. Tabla comparativa de las principales características tratadas de los distintos sistemas TCES.....	39
Tabla 5. Tabla de selección del sistema óptimo para el modelado del sistema TCES con todos los puntos del criterio fijado. Leyenda: color verde (propiedad favorable), color amarillo (propiedad mejorable), color rojo (propiedad desfavorable). ....	44
Tabla 6. Resultados de los flujos representados en los procesos de carga y descarga del sistema. ....	52
Tabla 7. Resultados de los consumos y cesiones de energía en el sistema (proceso de carga y descarga).....	53

## Índice figuras

Figura 1. Estado de desarrollo de los tipos de almacenamiento de energía (Kuravi et al., 2013).....	10
Figura 2. Capacidad mundial instalada (Ottmar Edenhofer, 2015).....	12
Figura 3. Esquema simple de un sistema TES basado en reacciones químicas (Pardo et al., 2014).....	13
Figura 4. Diagrama esquemático de una planta de potencia solar basado un sistema de almacenamiento termoquímico (Singh et al., 2017). ....	14
Figura 5. Esquema almacenamiento de energía mediante $\text{CaCO}_3$ (Chacartegui et al., 2016). ....	19
Figura 6. Concepto básico de almacenamiento, carga y descarga de energía (Y.A. Criado, 2014).....	24
Figura 7. Proceso de deshidratación (carga).....	26
Figura 8. Proceso de hidratación (descarga).....	26
Figura 9. Representación de la energía libre de Gibbs frente a temperatura de las reacciones redox seleccionadas (Carrillo et al., 2016). ....	28
Figura 10. Esquema proceso síntesis/disociación de amoníaco (Chen et al., 2017).32	
Figura 11. Esquema de un reactor de síntesis de amoníaco (Chen et al., 2017). ....	33
Figura 12. Experimento de almacenamiento y transporte de energía (Pardo et al., 2014). ....	35
Figura 13. Esquema del proceso de reformado de metano usando dióxido de carbono (Pardo et al., 2014).....	36
Figura 14. Variación de temperatura de los flujos en el intercambiador HX2 .....	48
Figura 15. Diagrama gráfico del proceso endotérmico de la reacción.....	49
Figura 16. Diagrama gráfico del proceso exotérmico de la reacción.....	50

## 1. Introducción

La cantidad de energía necesaria para poder cubrir la demanda a nivel mundial se ha visto notablemente aumentada en las últimas décadas (Valeriano Ruiz, 2020), (Cabrera, 2003). Tradicionalmente la principal forma de obtención de energía ha sido basada en combustibles fósiles, puesto que el desarrollo industrial que había hasta hace unos años y la investigación lograda, solamente se había alcanzado a obtener energía en grandes cantidades (para poder cubrir la demanda que había tanto a nivel doméstico, como a nivel industrial) de esta forma mediante recursos no renovables (Valeriano Ruiz, 2020), (Pardo et al., 2014). Aunque las fuentes de energía no renovables proporcionen una gestionabilidad de la energía, algo de lo que no son capaces de proporcionar las fuentes de energía renovables, tienen el inconveniente de su alta contaminación del ambiente provocando la aparición del cambio climático (Cabrera, 2003). A causa de este gran problema que se presentaba, varios países fomentaron el uso de recursos renovables con lo que poder evitarlo o al menos reducirlo, pero llegando al uso de los recursos renovables, se veía que el problema que tenían estos procesos de obtención de energía era su gestionabilidad (Cabrera, 2003). Por lo que el gran reto que se presenta en la actualidad es la capacidad de almacenamiento de este tipo de energías renovables, con lo que se puede conseguir una disponibilidad de la energía en cualquier momento. El almacenamiento tiene la importancia de que, al no disponer en cualquier momento del recurso requerido para la generación de energía, la disponibilidad de energía procedente de un recurso renovable puede ser posible (Liu et al., 2016), (Cabeza et al., 2020).

Principalmente, se disponen tres tipos de sistemas de almacenamiento térmico diferenciados por el tipo de tecnología que usa y son: en forma de calor latente, en forma de calor sensible y procesos termoquímicos (Liu et al., 2016), (Cabeza et al., 2020), (Pardo et al., 2014). A continuación, se va a realizar una comparativa de los distintos sistemas de almacenamiento según la tecnología usada y un desarrollo de las distintas alternativas del sistema de almacenamiento seleccionado.

### 1.1. Energía solar concentrada (CSP)

La energía solar concentrada (CSP por sus siglas en inglés) consiste en la obtención de energía eléctrica gracias a la concentración de la energía solar procedente del sol en una pequeña superficie (Liu et al., 2016). Al referirnos que la energía es concentrada en una pequeña superficie, es que mediante unos espejos o lentes que reciben la energía procedente del sol, se puede reflejar en un punto o una superficie de menor tamaño, en relación con la superficie de la procedencia del reflejo de los rayos, con lo que se consigue una concentración de la energía. Con la energía reflejada, se hace calentar un determinado fluido mediante una transferencia de energía térmica realizando un ciclo termodinámico y del que se puede obtener energía eléctrica al turbinar el fluido de alta temperatura y con ayuda de un generador, lo que se consigue convertir



la energía térmica del fluido que transporta la energía solar reflejada, en energía mecánica al ser turbinado un fluido de alta temperatura y presión mediante una turbina, por lo que finalmente esa energía mecánica del eje de la turbina se transfiere a un generador eléctrico capaz de convertir la energía mecánica en energía eléctrica (Liu et al., 2016). Dependiendo de los diferentes tipos de concentradores que se usen en la planta, se obtendrán temperaturas máximas distintas, además de tener una eficiencia termodinámica diferente. Los distintos tipos de CSP que nos podemos encontrar actualmente son: concentrador solar cilíndrico parabólico, de cilindro cerrado, reflectores Fresnel, disco Stirling y las centrales solares de torre central (Kaplan, 2020), (Ottmar Edenhofer, 2015).

## 1.2. Importancia del almacenamiento de energía

El almacenamiento de energía renovable es de gran importancia, dado que al no poder disponer de la fuente de energía que se requiere para la generación de electricidad en cualquier momento, se necesita almacenar esta energía en el periodo de tiempo que esté disponible y conseguir su disponibilidad en el momento que no esté presente la fuente natural requerida para la obtención de esta energía. Con ello se consigue hacer más viable el uso de estas energías renovables, ya que no sería necesario hacer uso de las fuentes naturales en el momento de generar electricidad, gracias al previo almacenamiento de esta (Cabeza et al., 2020), (Pardo et al., 2014).

Debido a que actualmente se intenta reducir la contaminación a nivel mundial, siendo este un gran problema para la sociedad (Unidas, 2019), el reto principal en la obtención de energía es el poder disponer de ella en cualquier momento, aunque la climatología no esté a nuestro favor en ese mismo momento de la necesidad del requerimiento de energía como puede ser sol o viento entre otros. Por tanto, de ahí la importancia de su almacenamiento para este tipo de energía renovables, ya que con su uso se consigue la reducción de la contaminación y con ello la reducción del cambio climático del planeta (Cabrera, 2003), debido a que no nos vemos obligados a usar otro tipo de recursos de energía no renovable para poder disponer de energía cuando no tengamos la climatología necesaria.

Por lo que, con el uso de sistemas de almacenamiento de energía (TES por sus siglas en inglés) dentro de las plantas de concentración de energía (CSP), podemos conseguir que este tipo de energía no gestionable podamos disponer de energía en horarios nocturnos o sin la total presencia del sol (Liu et al., 2016), ya que esto puede ser posible almacenando parte de la energía que se genera durante las horas diurnas y poder tener energía durante las horas nocturnas en las que el sol (fuente natural necesaria para la obtención de energía en CSP) está presente. Esto haría posible poder hacer un mayor uso de este tipo de energía renovable, puesto que se puede disponer de energía en cualquier momento, siempre que se haya realizado el previo almacenamiento de energía (Liu et al., 2016).

### 1.3. Tipos de almacenamiento térmico

Como se ha dicho anteriormente, existen tres tipos principales de almacenamiento térmico: sensible, latente y termoquímico. En la Tabla 1 se realiza una comparación con las principales características de estos sistemas de almacenamiento de energía que tenemos hoy día, clasificados por el tipo de tecnología usada.

Tabla 1. Características de los sistemas de almacenamiento (Pardo et al., 2014).

Características	Sistemas de almacenamiento (tecnología)		
	Calor sensible	Calor latente	Termoquímico
Densidad energía/volumen	Pequeña: 50 kW/m <sup>3</sup>	Mediana: 100 kW/m <sup>3</sup>	Alta: 500 kW/m <sup>3</sup>
Densidad energía/masa	Pequeña: 0.02-0.03 kW/kg	Mediana: 0.05-0.1 kW/kg	Alta: 0.5-1 kW/kg
Temperatura de almacenamiento	Necesidad de mantener cierta temperatura	Necesidad de mantener cierta temperatura	Ambiente
Tiempo de almacenamiento	Limitado	Limitado	Teóricamente ilimitado
Transporte	Pequeña distancia	Pequeña distancia	Teóricamente distancia ilimitada
Madurez	Escala industrial	Escala de práctica	Escala de laboratorio
Tecnología	Simple	Media	Compleja

Para comparar los tres sistemas de TES, han sido considerados seis parámetros: la densidad de energía, la temperatura de almacenamiento, el periodo de tiempo que permite el sistema almacenar la energía sin experimentar pérdidas o que sean mínimas, el transporte del compuesto sin experimentar pérdidas, la madurez del sistema y la complejidad de la tecnología necesaria para hacer uso del sistema. Como se puede observar en la Tabla 1, el sistema que aparenta ser más eficiente es el almacenamiento de energía mediante procesos termoquímicos, que en relación con los otros dos sistemas se pueden apreciar varias ventajas, aunque la mayoría de ellas sean de momento de forma teórica y no se haya llevado su práctica a nivel industrial (Pardo et al., 2014). Dentro de las ventajas más notables esta su gran densidad de energía con 5 a 10 veces mayor que los sistemas de almacenamiento por calor latente y sensible respectivamente (Cabeza et al., 2020), (Pardo et al., 2014). Tanto el periodo de almacenamiento como el transporte son teóricamente ilimitados, debido a que no se producen pérdidas térmicas durante el almacenamiento y el desplazamiento de los fluidos portadores de la energía,

además de poder ser almacenados a temperatura ambiente, haciendo situar a los TES en un escalón superior a los sistemas de almacenamiento por calor latente y sensible (Pardo et al., 2014). Por todo esto, los TES son prometedores para usar en el almacenamiento de energía solar térmica durante un largo periodo de tiempo, a menos que la principal importancia que se le dé en el momento de elegir un sistema de almacenamiento de energía sea la madurez y experiencia, que es la gran desventaja actual de la aplicación de TES en comparación a los de calor latente y sensible, además de la necesidad del uso de tecnología más compleja para llevar a cabo el sistema de almacenamiento.

Pues, como hemos visto las ventajas son notables, pero hay que tener en cuenta que este sistema hasta el momento está en un estado de investigación. Por lo que este método que aparentemente parece ser de una mayor eficiencia necesita de ser mejor estudiado y puesto a prueba para demostrar que los datos teóricos son como en los hechos prácticos.

En la Figura 1, podemos ver una representación gráfica del estado de desarrollo de los tipos de almacenamiento de energía, donde se ve señalado la diferenciación entre los tipos de almacenamiento por su madurez y densidad de energía.

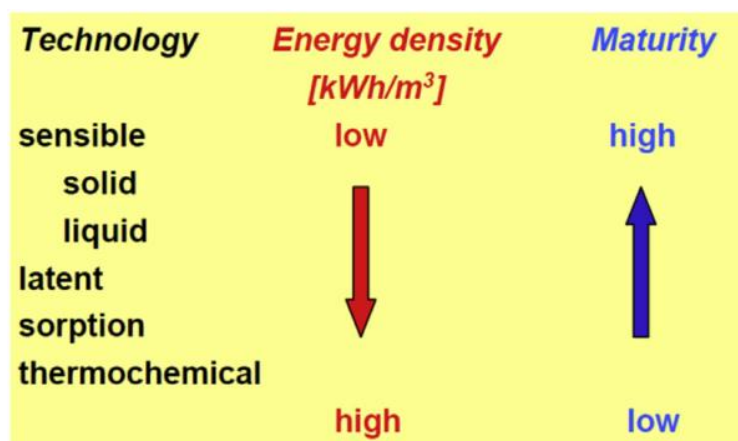


Figura 1. Estado de desarrollo de los tipos de almacenamiento de energía (Kuravi et al., 2013).

Cabe destacar que el método de almacenamiento de energía mediante procesos termoquímicos es capaz de almacenar la energía a una temperatura ambiente, es decir, que no necesita una cierta temperatura para poder conservar la energía que había justo en el momento de su almacenamiento o para que se conserve la mayor parte de ella. Esto es importante a la hora de minimizar las pérdidas energéticas del sistema, permitiendo considerar en el caso del almacenamiento termoquímico la posibilidad de almacenar energía a largo plazo (Cabeza et al., 2020), (Pardo et al., 2014).

#### 1.4. Algunos casos de almacenamiento de energía en plantas CSP

En la actualidad, cada vez son más las plantas de energías renovables con almacenamiento de energía térmica (T-SOLAR, 2018), (SolarPACES, 2019), que como bien se expuso anteriormente, uno de los principales retos es la sostenibilidad medioambiental y con ello la reducción de la contaminación (Cabrera, 2003). Por ello la forma de poder hacer cada vez un mayor uso de este tipo de energías, es poder disponer de ella en cualquier momento, al igual que podemos disponer de las no renovables. De ahí este gran reto de seguir investigando para conseguir métodos de almacenamiento que sean eficaces y rentables y con lo que se pueda sustituir la forma tradicional de obtención de energía que principalmente es de los recursos no renovables.

Actualmente, aproximadamente el 58% de las CSP actuales disponen de un sistema de almacenamiento de energía (SolarPACES, 2019), que en la mayoría de los casos es el uso de sales fundidas o aceite térmico (SolarPACES, 2019). En la Tabla 2 se pueden ver las plantas CSP de mayor potencia instalada del mundo y de las que a excepción de tres centrales, todas tienen almacenamiento de energía de larga duración.

Tabla 2. Plantas de concentración solar de mayor capacidad actualmente (SolarPACES, 2019).

CSP	Localización	Potencia instalada (MW)	Capacidad de almacenamiento de la planta (horas)	Material usado para almacenamiento
DEWA CSP Through Project	Emiratos Árabes Unidos (Dubái)	700	15	Sales fundidas
Tamarugal Solar Energy Project	Chile (Tarapacá)	450	13	Sales fundidas
Likana Solar Energy Project	Chile (Antofagasta)	390	13	Sales fundidas
Ivanpah Solar Electric Generating	EE. UU. (California)	377	—	—
Copiapó	Chile (Copiapó)	260	14	Sales fundidas
Mojave Solar Project	EE. UU. (California)	250	—	—
Genesis Solar Energy Project	EE. UU. (California)	250	—	—
Solana Generating Station	EE. UU. (Arizona)	250	6	Sales fundidas
Golmud	China	200	15	Sales fundidas
NOOR II	Marruecos	185	7	Sales fundidas

Actualmente la potencia instalada en el mundo de CSP está aproximadamente en 10.5 GW (SolarPACES, 2019). En la Figura 2 podemos ver una representación gráfica de la potencia instalada a nivel mundial en plantas de energía solar concentrada (CSP) hasta 2015.

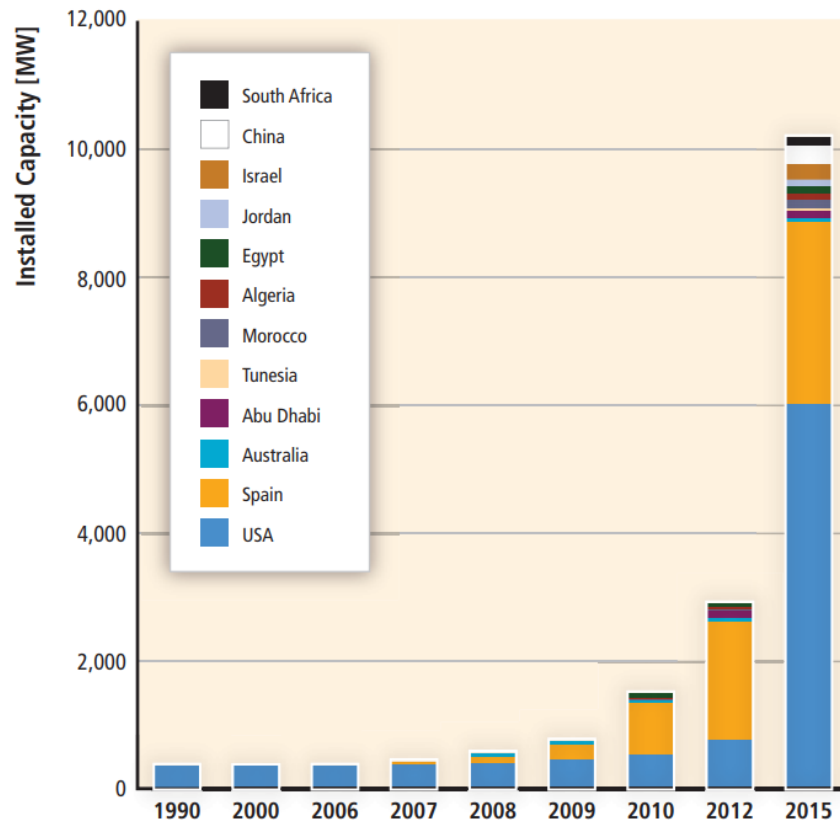


Figura 2. Capacidad mundial instalada (Ottmar Edenhofer, 2015)

Actualmente, aproximadamente el 58% de las plantas CSP tienen almacenamiento de energía (SolarPACES, 2019), siendo las sales fundidas la tecnología más usada para su almacenamiento hasta el momento, pero actualmente realizando estudios y experimentos para el almacenamiento termoquímico de esta energía y conseguir una mayor eficiencia del sistema (Liu et al., 2016).

### 1.5. Almacenamiento termoquímico (TCES)

El método de almacenamiento de energía mediante procesos termoquímicos es un sistema prometedor y que presenta algunas ventajas comparándolo con los de calor latente y sensible (Cabeza et al., 2020), debido a cualidades antes nombradas y entre las que destacan su alta densidad de energía, lo que permite que en un menor volumen de compuesto usado para utilizar en el sistema de almacenamiento de energía termoquímico, es posible almacenar la misma

cantidad de energía que con el uso de los sistemas de almacenamiento en forma de calor latente y sensible (Cabeza et al., 2020), capacidad de almacenar la energía a temperatura ambiente y teniendo teóricamente un periodo de almacenamiento ilimitado, además de la capacidad de transportar infinitas distancias sin pérdida de energía (teóricamente), aunque la desventaja bastante notable de los TES es la escasa madurez, ya que se encuentra en una fase de investigación y desarrollo (Liu et al., 2016), (Pardo et al., 2014), (Cabeza et al., 2020). Por lo que los sistemas de almacenamiento de energía termoquímico presentan varias ventajas en comparación a los sistemas de almacenamiento en forma de calor latente y sensible, aunque su gran desventaja sobre los otros dos sistemas es la escasa madurez y de lo que en la mayoría de las alternativas de TES no hay datos experimentales hasta el momento por lo que este punto desfavorece bastante a las aplicaciones TES (Pardo et al., 2014).

En la Figura 3 podemos ver la representación gráfica de lo que sería el proceso de almacenamiento de energía termoquímico, desde el punto de la recepción de la energía procedente de la CSP, pasando por el almacenamiento y la final obtención de la energía almacenada. La función básica de este tipo de procesos termoquímicos consiste en la separación de un compuesto (A), en dos o más compuestos (B+C), consiguiendo esto mediante una reacción endotérmica, es decir, mediante un aporte de calor al compuesto para conseguir su descomposición (Pardo et al., 2014), (Cabeza et al., 2020). Una vez se haya conseguido la descomposición, se procederá a su almacenamiento con lo que, en el momento de querer disponer de energía, simplemente mediante una reacción exotérmica conseguimos que se unan los elementos previamente separados al almacenamiento en un elemento compuesto, desprendiéndose la energía almacenada de estos elementos simples (Pardo et al., 2014), (Cabeza et al., 2020).

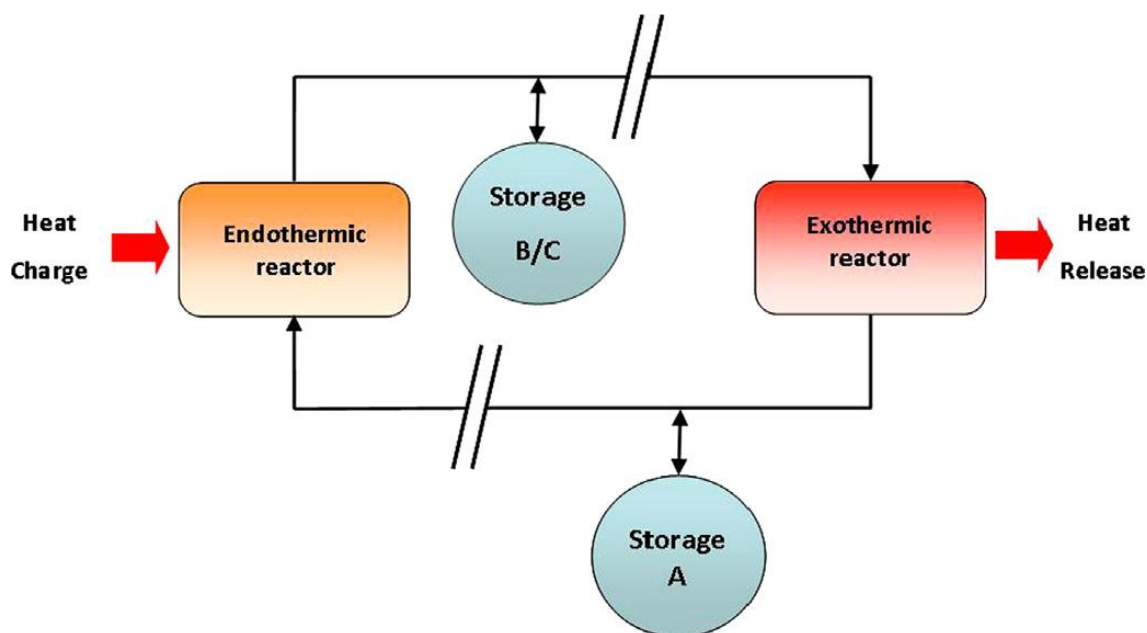
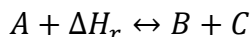


Figura 3. Esquema simple de un sistema TES basado en reacciones químicas (Pardo et al., 2014).



Las reacciones, del sistema representado en la Figura 3, llevadas a cabo para el almacenamiento de calor por un sistema termoquímico son reversibles:



Los productos que se obtienen en la reacción endotérmica, debido al aporte de calor a un compuesto, pueden ser almacenados a temperatura ambiente, sin que se pierda parte de esa energía que se va a almacenar, además de poder ser transportado largas distancias sin perder la energía contenida o que las pérdidas sean mínimas (Pardo et al., 2014).

La Figura 4 representa un esquema gráfico del estado actual de almacenamiento de calor sensible regenerativo en una planta de energía solar térmica que puede ser híbrido con el almacenamiento termoquímico. En la parte izquierda de la Figura 4 tenemos una representación gráfica del sistema con una configuración en serie entre el módulo de almacenamiento y el bloque de potencia y a la derecha una configuración en paralelo del módulo de almacenamiento y el bloque de potencia.

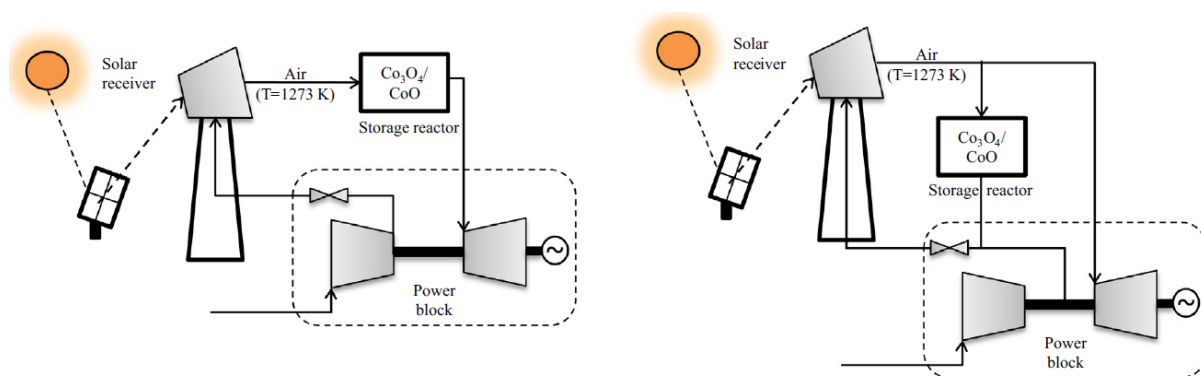


Figura 4. Diagrama esquemático de una planta de potencia solar basado un sistema de almacenamiento termoquímico (Singh et al., 2017).

## 2. Alternativas de almacenamiento termoquímico

Como ha sido expuesto anteriormente, hay varios métodos de almacenamiento de energía solar térmica, pero el estudio que se va a realizar a lo largo del documento será del almacenamiento de energía mediante procesos termoquímicos.

### 2.1. Clasificación de principales sistemas

Se va a realizar una presentación de los tipos de reacciones que han sido investigados para conseguir un buen almacenamiento de la energía a altas temperaturas, que como se ha nombrado anteriormente todas estas reacciones se llevan a cabo para el almacenamiento de energía mediante procesos

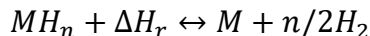
termoquímicos, consiguiendo unas pérdidas mínimas de energía en la realización del proceso de almacenamiento.

### 2.1.1. Sistemas hidrogenados: hidruros metálicos.

Además de la alta densidad de energía de almacenamiento, y el amplio rango de temperatura de operación, una ventaja importante del uso de hidruros metálicos como almacenamiento térmico es la habilidad de controlar la tasa de evolución de calor (Sakintuna et al., 2007). Los sistemas de metal-hidrogeno son también no corrosivos y soportan altos ciclos sin degradación química, que es un problema con los cambios de fase de los materiales existentes (Pardo et al., 2014). Una ventaja adicional de los hidruros metálicos es la alta conductividad térmica metálica, que permite una eficiente transferencia de calor al flujo de trabajo (Sakintuna et al., 2007).

De hecho, los hidruros metálicos fueron principalmente estudiados como material de almacenamiento en estado sólido porque tienen mayor densidad de almacenamiento de hidrogeno ( $6.5 \text{ átomos/cm}^3$  por  $\text{MgH}_2$ ) que el hidrogeno en gas ( $0.99 \text{ H átomos/cm}^3$ ) o hidrogeno liquido ( $4.2 \text{ H átomos/cm}^3$ ) (Sakintuna et al., 2007). Por lo tanto, el almacenamiento de hidruro metálico es un método seguro y eficiente en cuanto a volumen de almacenamiento (Qu et al., 2015).

Como forma general de las reacciones de hidruros metálicos es:



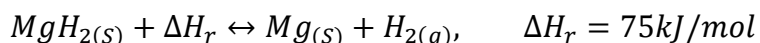
Donde el hidruro  $MH_n$ , es un compuesto químico definido y el valor de  $n$  depende del metal o aleación  $M$  usado. Hay un alto calor de formación de los hidruros según la reacción demostrada. Por tanto, podemos almacenar calor basado en esta calidad de hidruros (Qu et al., 2015).

La energía solar incidente en el colector solar es captada por el fluido circulante mediante transferencia de calor en el ciclo. Este fluido, a una temperatura de  $100\text{-}300^\circ\text{C}$ , es bombeado a través de los intercambiadores de calor de los tanques llenos de  $M_1H$  que trabajan a una temperatura de  $350\text{-}450^\circ\text{C}$ . el calor absorbido del fluido por  $M_1H$  el cual se descompone térmicamente para dar  $M_1+H_2$  (Qu et al., 2015). El  $H_2$  es permitido a fluir a los tanques llenos de  $M_2$  donde reacciona para formar  $M_2H$  (Qu et al., 2015). Los tanques de  $M_2$  son mantenidos a una temperatura (por ejemplo,  $100^\circ\text{C}$ ) para producir el calor de reacción  $2M_2+H_2=2M_2H$  y obtener la energía para la generación de electricidad (Qu et al., 2015). El proceso descrito simula la operación del sistema durante periodos de incidencia solar, en el que tiene lugar el proceso de almacenamiento de energía y con ello la carga del sistema de almacenamiento. En el caso de no tener incidencia solar, el flujo de hidrogeno se invierte, con el sistema que ahora funciona en modo de bomba de calor. El fluido desde el ciclo de calor es ahora usado para extraer calor desde los tanques de  $M_1$  produciendo el calor de la reacción  $2M_1+H_2=2M_1H$  disponible para generar electricidad (Qu et al., 2015). La descomposición térmica de  $M_2H$  puede ocurrir



a muy baja temperatura por absorción de calor desde el medio ambiente a través del ciclo de absorción de calor (Qu et al., 2015).

Uno de los hidruros metálicos que es recomendado para ser usado para el almacenamiento térmico es el hidruro de magnesio, del que obtenemos una reacción como la siguiente:



Para el sistema de hidruro de magnesio, el rango de temperatura de operación está entre 523 y 773 K con una presión parcial de hidrógeno entre 1 y 100 bar (Pardo et al., 2014). En el comienzo de los 90's el primer trabajo de investigación comienza con el hidruro de magnesio debido a su alta capacidad de almacenamiento de hidrogeno (7.7 wt%). Sin embargo, usar hidruro de magnesio conlleva a mayores problemas como baja cinética de la reacción y limitaciones en la transferencia de energía para grandes cantidades de producto. Con el fin de mejorar la velocidad de la reacción química, el polvo de Mg fue dopado con polvo comercial de Ni (4-10 wt%) y polvo de Fe (50 mol%) (Bogdanović, 2009). Más de 1000 ciclos fueron logrados con la mezcla de polvo Mg-Ni, pero el problema que se producía era la sinterización y transporte del producto, por lo que como solución se le añadía una cantidad de hidrogeno con lo que fluidizar el flujo y facilitar el transporte por el sistema (Pardo et al., 2014). En particular este sistema tiene una alta capacidad de almacenamiento de hidrogeno. De acuerdo con su entalpia de formación del sistema Mg-H, cuya densidad de almacenamiento térmico teórica es 2741 kJ/kg.

Dentro de las desventajas que presenta este sistema como la pobre conductividad térmica y la baja reacción cinética, los principales problemas de  $MgH_2$  usado en condición de trabajo de alta temperatura son la evolución de la sinterización y las pérdidas de capacidad de hidrogeno (Julián Puszkiel, 2007), (Pardo et al., 2014). En 2000, se encontró que la temperatura de desorción (fenómeno en el que un gas abandona un sólido a una cierta temperatura) de hidrogeno descendía a 230°C por dopaje de polvo de Ni, lo cual podría prevenir el fenómeno de que Mg en polvo pierda estabilidad debido a la sinterización en la alta temperatura (Pardo et al., 2014). Y por debajo del rango de temperatura 230-370°C, presión entre 1.4 y 4 bar, el hidrogeno alcanza una capacidad de 6 wt% y logra una densidad de almacenamiento de energía térmica de 2147 kJ/kg (Pardo et al., 2014). A pesar del descubrimiento del dopaje de Ni, beneficioso para mejorar la estabilidad de Mg, se encontró que el dopaje con Ni podría conducir a unas pérdidas reversibles e irreversibles de capacidad de almacenamiento. Las pérdidas de capacidad reversible están asociadas con una tasa de formación excesivamente alta de lugares de nucleación de  $MgH_2$  en la superficie de partículas de Mg dopadas con Ni en condiciones de ciclos intensos, mientras las pérdidas de capacidad irreversible, pronunciadas en el caso de materiales dopados con Ni, son el resultado de sinterización de las partículas de material en la forma deshidrogenada tras un ciclo prolongado a temperaturas más altas (Qu et al., 2015).

Los hidruros metálicos basados en Mg son un material ideal para almacenamiento térmico debido a su gran cantidad, bajo precio y alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno (Pardo et al., 2014), (Qu et al., 2015). En 2012, fueron probados los métodos de procesamiento de la nanotecnología para cambiar la cinética y termodinámica de los materiales basados en Mg para almacenamiento de hidrógeno (Shao et al., 2012). Aunque más tarde encontraron que la nanoestructura y la catálisis puede mejorar mucho la cinética, pero no cambiar la termodinámica en el rango de tamaño de 5-300 nm, lo que significa que es difícil desarrollar materiales basados en Mg con solo introducir la nanoestructura y/o el catalizador (Qu et al., 2015).

Como todos los tipos de reacciones que se han analizado y estudiado para el uso de almacenamiento de energía mediante un proceso termoquímico, presenta ventajas e inconvenientes que se han de nombrar.

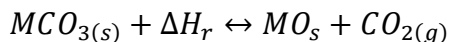
El uso de esta reacción como almacenamiento termoquímico nos ofrece una capacidad de reversibilidad de la reacción durante 600 ciclos, con una separación total de los productos, que obtenemos al producirse el proceso endotérmico de la reacción y obteniendo compuestos en estado sólido (Mg) y gaseoso ( $H_2$ ) (Pardo et al., 2014). Además, hay que destacar que es una reacción de retroalimentación, en la que una parte de los productos, siendo el hidrógeno en este caso, se utilizaría para mezclar con el hidruro de magnesio a la entrada del reactor, puesto que al estar en estado sólido se necesita la ayuda del hidrógeno para fluidizar el flujo másico de hidruro de magnesio y facilitar su transporte a lo largo del reactor endotérmico. A pesar del proceso de retroalimentación que se produce en el sistema no se generan subproductos en la reacción, es de bajo coste debido a su abundancia y fácil obtención, teniendo una baja toxicidad (Pardo et al., 2014), (UAM, 2010).

Por otro lado, algo que no se debe de dejar escapar para poder realizar una buena elección de los candidatos para el uso de almacenamiento de energía es nombrar también los inconvenientes que no han sido nombrados al inicio de su descripción y se han de tener en cuenta, siendo uno de los problemas el almacenamiento del  $H_2$ , ya que las condiciones son además de exquisitas, bastante exigentes siendo necesario un almacenamiento acondicionado con unas bajas temperaturas y altas presiones, además de necesitar una presión de operación entre 50 y 100 bar (Julián Puszkiel, 2007), (Qu et al., 2015). Otro punto para destacar es el fuerte enlace iónico entre los átomos de magnesio e hidrógeno ( $Mg^{2+}/H^-$ ), lo que hace que tenga una gran estabilidad y por ello sea necesario trabajar a temperaturas superiores a 300 °C para poder llevar a cabo de reacción endotérmica y poder separar el hidrógeno del magnesio (UAM, 2010).

El proceso realizado es partiendo del reactivo y aportándole energía en forma de calor se consigue su descomposición, obteniendo como resultado dos productos con los que poder proceder al almacenamiento de energía térmica (Cabeza, y otros, 2020).

### 2.1.2. Sistemas carbonatados

Para este tipo de sistemas, la forma general para la reacción es tal que así,

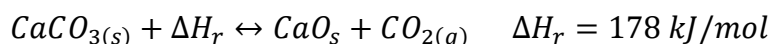


Estas reacciones tienen lugar a altas temperaturas ( $T^a > 723K$ ).

Ahora vamos a ver algunos de los ejemplos de este tipo de sistemas.

#### 2.1.2.1. Carbonato de calcio: $CaCO_3$

Para este caso tenemos la siguiente reacción:



Lo más importante de la integración de CSP-Ca es que hace uso de piedra caliza natural. La piedra caliza es un material barato (aproximadamente de 10 €/ton), abundante, además no es corrosivo ni tóxico, esta geográficamente extendido y tiene propiedades físicas adecuadas en el rango de temperaturas deseado para el almacenamiento de energía de CSP (Chacartegui et al., 2016).

El uso de este sistema ofrece una temperatura de operación cercana a los 900 °C, siendo esta temperatura definida como la temperatura para que la reacción este en equilibrio bajo una presión parcial de 1 atm de  $CO_2$ , y encajando en el rango deseable de altas temperaturas potencialmente alcanzable por las plantas CSP de torre (Chacartegui et al., 2016). Con esto conseguimos una generación más eficiente de electricidad a partir de energía almacenada, superando así la limitación actual de unos 550 °C que están impuestos por la degradación de las sales fundidas que se emplean hoy en día en plantas comerciales de CSP (Chacartegui et al., 2016). Además, los reactivos y productos pueden ser almacenados a temperatura ambiente a diferencia de las sales fundidas que necesitan mantenerse siempre en temperaturas superiores a 200 °C para evitar su solidificación (Pardo et al., 2014), (Chacartegui et al., 2016)

La idea principal de CaL comienza con la descomposición de  $CaCO_3$  en el reactor de calcinación, produciendo  $CaO$  y  $CO_2$  como productos de la reacción endotérmica. Una vez que se ha descompuesto el carbonato de calcio  $CaCO_3$ , se procede al almacenamiento de los productos de la reacción endotérmica en los tanques de almacenamiento con la energía obtenida a lo largo del proceso, después se puede extraer la energía en el momento que se desee realizando el proceso inverso con una extracción de calor que tiene lugar al reaccionar el  $CaO$  y  $CO_2$ , separados anteriormente para su almacenamiento y con lo que mediante la carbonatación conseguiríamos extraer esa energía con lo que calentar un fluido para poder turbinarlo y conseguir una potencia en el eje de la turbina, que con ayuda de un generador se transfiere la energía mecánica en eléctrica (Chacartegui et al., 2016).

Con el esquema de la Figura 5 podemos observar el procedimiento a seguir para el almacenamiento de energía solar térmica mediante el proceso termoquímico con el uso de carbonato de calcio.

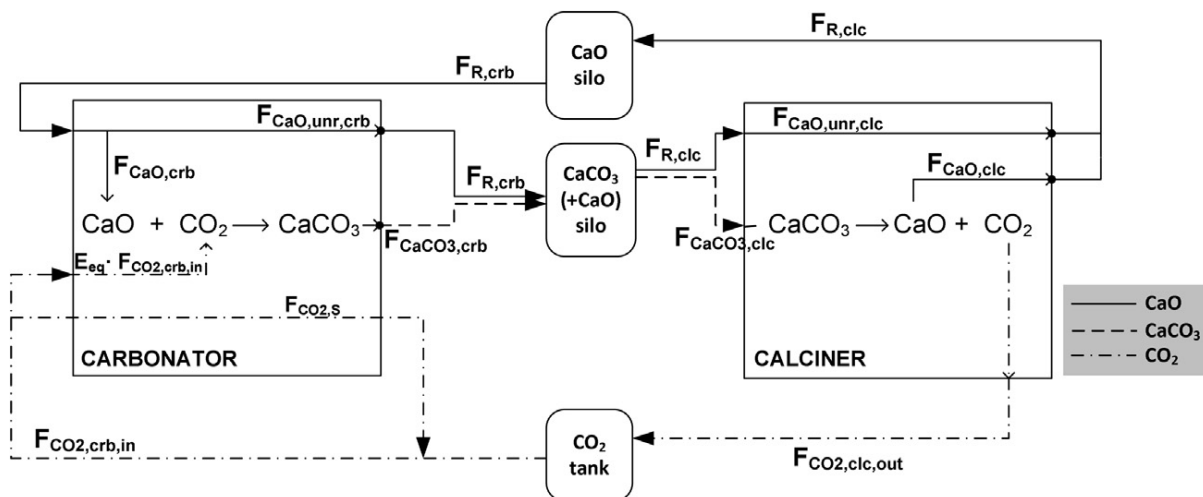


Figura 5. Esquema almacenamiento de energía mediante  $\text{CaCO}_3$  (Chacartegui et al., 2016).

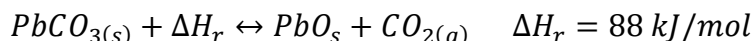
Para el uso de este tipo de reacción como método de almacenamiento de energía necesitamos distintos tipos de bombeo, dado que, al trabajar con distintos estados de fluidos, vamos a necesitar un diseño de la instalación complejo, puesto que necesitamos trabajar con estados gaseosos como es el caso del  $\text{CO}_2$  y con estados sólidos como son  $\text{CaO}$  y  $\text{CaCO}_3$  (Chacartegui et al., 2016).

Esta reacción nos presenta como principales ventajas su gran disponibilidad y precio para obtener la calcita, por lo que al estar disponible en cantidades industriales no hay problema para su uso, y por tanto el bajo coste para su obtención, su fácil separación de los productos (gas-sólido), que al igual que en los hidruros metálicos necesitamos un flujo de gas o líquido para fluidizar y facilitar su transporte dentro del sistema, no se generan subproductos en la reacción, otro de los puntos clave de este proceso es que la tecnología necesaria para la producción de piedra caliza es conocida, no es necesario el uso de catalizador y por último nombrar su alta densidad energética, que teóricamente es de  $692 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$  (Pardo et al., 2014), (Chacartegui et al., 2016).

Por otra parte, tenemos los inconvenientes de esta reacción entre los que están la aglomeración y sinterizado de la calcita, se obtiene un cambio de volumen del 105%, es una reacción pobre debido a que el rendimiento de la reacción esta lejano al rendimiento teórico (100%) de lo que debería tener una reacción y que es prácticamente inalcanzable en la mayoría de los casos y por último, se necesita una alta presión de almacenamiento del  $\text{CO}_2$  ya que es un gas y el almacenamiento no es algo simple y de bajo coste (Chacartegui et al., 2016), (Pardo et al., 2014).

#### 2.1.2.2. Carbonato de plomo (II): $PbCO_3$

La reacción química que tiene lugar es la siguiente:



Los autores dan unas temperaturas de operación de entre 573 y 1730 K con presión parcial de  $CO_2$  de entre 0 y 1 bar (Pardo et al., 2014).

Como ventajas de esta reacción para su uso de almacenamiento de energía mediante proceso termoquímico es la densidad energética del material con un valor teórico de  $300 \text{ KW}\cdot\text{m}^{-3}$  con lo que es una gran ventaja debido a la gran cantidad de energía capaz de almacenar en un menor volumen del producto (Pardo et al., 2014). Además de obtener de la reacción una separación completa de gas-sólido (los estados de los productos de la reacción), no es necesario el uso de catalizador y no se generan subproductos en la reacción.

En segundo lugar, se ha de nombrar los inconvenientes que la reacción presenta, como es su pobre reversibilidad que al igual que en la reacción anterior el rendimiento de la reacción no es cercano al teórico (100%), la generación de productos de alta toxicidad, siendo en este caso por el óxido de plomo (BV, 2020) (que es uno de los puntos que más desfavorece a la reacción, ya que a la hora de tomar los candidatos a la elección de un producto ganador, el tema de que los productos generados sean tóxicos es un problema y esto puede ser más importante que su alta densidad energética a la hora de la elección). Al igual que en la reacción anterior, hay que disponer de un lugar acondicionado para las exigencias de almacenar el  $CO_2$ . Y por último y no menos importante es la poca experiencia en pruebas experimentales que se tiene de esta reacción, por lo que al no haber sido lo suficientemente testeado no se conoce con exactitud en comparación a otras reacciones nombradas en el documento (Pardo et al., 2014).

#### 2.1.2.3. Carbonato de estroncio: $SrCO_3$

Los sistemas carbonatados son especialmente atractivos debido a su bajo coste y alta abundancia global. Pero en el caso de la estroncianita, la abundancia es bastante pobre dado a los escasos yacimientos encontrados hasta el momento y de ahí que el coste no sea muy bajo (Estadística minera de España, 2003).

Como la eficiencia de un motor de calor aumenta con una temperatura de operación superior, es esencial que un sistema de almacenamiento termoquímico tiene la capacidad de trabajar a temperaturas tan altas como las alcanzadas usando métodos de concentración solar de última generación. La reacción de un sistema cíclico de carbonatación/descarbonatación basado en  $SrO/SrCO_3$  tiene la siguiente forma:





Durante el proceso exotérmico impulsado por la energía solar,  $\text{SrCO}_3$  es descompuesto, liberando  $\text{CO}_2$  y  $\text{SrO}$  para el posterior almacenamiento de energía térmica. Durante el tiempo de generación de potencia, el  $\text{CO}_2$  se libera del almacenamiento para volver al receptor/reactor de alta temperatura donde tiene lugar la reacción endotérmica y el calor se transfiere a un bloque de potencia. El alta, pero alcanzable temperatura de descomposición a la cual el sistema alcanza el equilibrio químico ( $\Delta G^o = 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  a  $1175^\circ\text{C}$ ) es un augurio para la generación de energía térmica a alta temperatura sobre la carbonatación de  $\text{SrO}$ , ya que es una cualidad que está ausente en la mayoría de los subsistemas propuestos para almacenamiento termoquímico de energía (Rhodes et al., 2015).

La termodinámica de la reacción reversible es favorable en ambas direcciones dentro de un rango de temperatura susceptible de concentración solar térmica. Cabe destacar que no hay reacciones secundarias significativas o subproductos (Rhodes et al., 2015). Se ha demostrado que la descomposición térmica se produce en temperaturas límite superiores alcanzables por la torre central ( $<1300^\circ\text{C}$ ). Si la descomposición ocurre bajo presión atmosférica a una temperatura de  $1300^\circ\text{C}$  y se supone que la carbonatación tiende a completarse a una presión de 10 bar, el grado de reacción alcanzado en el sistema cerrado simulado puede superar el 75% (Rhodes et al., 2015). Este grado de reacción representa aproximadamente  $175 \text{ kJ/mol}$  bajo condiciones normales o aproximadamente  $1700 \text{ kJ/kg}_{\text{SrO}}$  (Rhodes et al., 2015).

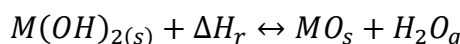
La termodinámica del sistema depende altamente de la presión parcial de  $\text{CO}_2$ , la cual es la presión total del sistema, ya que el  $\text{CO}_2$  es el único gas en el sistema. Como el  $\text{CO}_2$  es liberado desde la reacción de descomposición de alta temperatura, el gas evoluciona y contribuye a aumentar la presión total del sistema, eventualmente alcanzando el equilibrio químico en un sistema cerrado. Como puede estar disponible más energía durante el proceso de descomposición a mayor temperatura (durante la exposición al sol), la compresión del  $\text{CO}_2$  evolucionado puede ser más viable. Durante la carbonatación, las presiones más altas serán beneficiosas para aumentar el grado de reacción. Si el  $\text{CO}_2$  se almacena a mayor presión, disminuirá el volumen de almacenamiento requerido, con lo que se consigue una disminución en los costes de capital, pero el coste de energía necesario para almacenar el compuesto a una presión elevada aumenta. También decir que a diferencia de los sistemas de almacenamiento termoquímico de hidruros metálicos que implican un flujo y almacenamiento de  $\text{H}_2$ , el  $\text{CO}_2$  no es explosivo, rasgo que lo hace convertirse cada vez más importante al considerar las amplias medidas de seguridad, además de no provocar fragilidad en las tuberías o tanques de almacenamiento (Rhodes et al., 2015).

El proceso de descomposición por si solo ha sido bien estudiado como  $\text{SrCO}_3$  es un modelo compuesto para el análisis térmico (Sembira & Dunn, 1996). Sin embargo, lo que es menos conocido es la capacidad del  $\text{CO}_2$  de carbonatar al

SrO repetidamente a un alto grado de reacción. Las altas temperaturas a las que se trabaja en el sistema conllevan a la ralentización de la cinética con el tiempo.

### 2.1.3. Sistemas basados en hidróxido

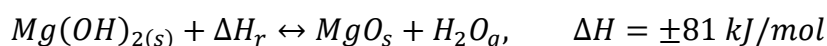
Como reacción general tenemos:



La temperatura media a la tienen lugar este tipo de reacciones esta entre 523 y 723 K (Pardo et al., 2014).

#### 2.1.3.1. Hidróxido de magnesio: $Mg(OH)_2$

Para este sistema de hidratación/deshidratación del  $MgO/Mg(OH)_2$  tenemos una reacción tal que así:



Esta reacción tiene lugar en un rango de temperatura de entre 200 y 400 °C (Pardo et al., 2014).

El hidróxido de magnesio es caracterizado por su baja capacidad de transferencia de calor y un comportamiento pobre de ciclos, debido a la degradación del sistema respecto a la reversibilidad sobre un alto número de ciclos, que provoca un descenso de la eficiencia del sistema. Varias investigaciones han hecho el esfuerzo de implementar actualizaciones del material mediante la investigación de algunos tipos de sales para mejorar la capacidad de rehidratación del  $MgO$  debido a su carácter higroscópico como el cloruro de calcio ( $CaCl_2$ ), bromuro de litio ( $LiBr$ ), y cloruro de litio ( $LiCl$ ) (Mastronardo et al., 2017). La combinación de  $Mg(OH)_2$  con una fase carbónica que actúa como potenciador de transferencia de calor ha sido experimentalmente demostrado que es una estrategia exitosa para mejorar la capacidad de almacenamiento de calor del medio de almacenamiento y se han investigado varias formas de carbono: grafito exfoliado, nanotubos de carbono, funcionalización de nanotubos de carbono y óxido de grafito (Mastronardo et al., 2017). La funcionalización de nanotubos de carbono se define como “la modificación de propiedades por la absorción de átomos o moléculas en las paredes exteriores de nanotubos de carbono, pudiéndose obtener cambios en las propiedades físicas de la superficie de las nanopartículas, como son la solubilidad y dispersión” (Marlene Lariza Andrade Guel, 2012). Además, se ha demostrado que el enfoque sintético es un asunto clave para mejorar la estabilidad del material híbrido y su comportamiento termoquímico (Mastronardo et al., 2017).

La evaluación del comportamiento termoquímico del hidróxido de magnesio ( $Mg(OH)_2$ ) bajo experimentos de almacenamiento y liberación de calor cíclicos

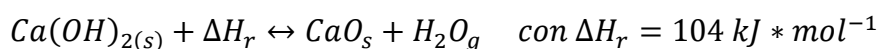
han sido realizados usando una unidad termogravimétrica personalizada que permite seguir una sucesión de reacciones de deshidratación e hidratación. El mecanismo termogravimétrico es un sistema con el que se mide la variación de la masa de una muestra (flujo de vapor de agua para este caso) cuando se somete a una temperatura en una atmosfera controlada (MSc. Enma Manals-Cutiño, 2011), (Medicine, 2019) y está equipado por un generador de vapor de agua para el suministro de vapor de agua durante la reacción de hidratación, puesto que es necesario fluidizar los sólidos y saber la cantidad de fluido de vapor de agua (para este caso) que es necesario para conseguir la liberación de energía y con ello tenga lugar la reacción de hidratación (Mastronardo et al., 2017).

Entre las ventajas que esta reacción ofrece está su disponibilidad y precio dado que el hidróxido de magnesio está disponible a escala industrial por su abundancia lo que conlleva a unos costes del producto bajos. Esta reacción ha sido experimentada y testeada en pruebas experimentales durante unos 10 años, con lo que se ha obtenido unos resultados de su no-toxicidad, la buena separación del producto de la reacción gas-sólido, teniendo en cuenta que se necesita fluidizar el hidróxido de magnesio con un fluido de mezcla en el reactor debido a su estado sólido, no se generan subproductos en la reacción, necesidad de presión de operación de 1 bar (bastante cercana a la atmosférica), no es necesario el uso de catalizador para llevar a cabo la reacción y por último nombrar su alta densidad energética con valor teórico de  $380 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$  (Pardo et al., 2014). En un estudio experimental para la investigación de la reacción, se hizo un estudio cíclico sobre 500 ciclos, con esto se observó que la conversión de la reacción decrecía desde un 95 a 60 % dentro del cuadragésimo ciclo, a partir del cual se estabilizaba hasta el ciclo 460 (Ervin, 1977).

Por otro lado, los principales inconvenientes de esta reacción son el cambio de volumen que se obtiene en la reacción, la baja conductividad térmica que esta reacción nos ofrece, necesidad de dopaje para conseguir que la reacción se produzca en unas condiciones mejores, como bien puede ser para una mayor velocidad de la reacción (Pardo et al., 2014).

#### 2.1.3.2. Hidróxido de calcio: $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Un sistema de reacción también sugerido para las aplicaciones de almacenamiento de energía solar térmica de CSP es la reacción que consiste en la hidratación/deshidratación de  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ . La reacción de la que se trata es:



El rango teórico de temperatura de la reacción está entre 300 y 600 °C y presión parcial de vapor de entre 0 y 2 bar, adaptado al rango de operación de la planta (Pardo et al., 2014). Con una temperatura de equilibrio de 778 K y presión parcial



de vapor de 100 kPa (Pardo et al., 2014). Dependiendo del sentido en el que se esté produciendo la reacción, la concentración de vapor cambiará.

Para el proceso de deshidratación, con un rango de temperaturas de entre 693 y 773 K, la concentración de vapor estará entre el 1.5 y 6%. Sin embargo, para el proceso inverso de hidratación, la concentración de vapor estará entre el 2 y el 15.7%, en un rango de temperatura de 356-773 K (Y.A. Criado, 2014), (Schmidt & Linder, 2017).

Primeramente, hay que comentar que el material es muy barato y abundantemente disponible a escala industrial (Schmidt & Linder, 2017). Todo esto combinado con la alta entalpía de reacción que el material ofrece una capacidad de almacenamiento muy barata (Pardo et al., 2014), (Schmidt & Linder, 2017). En segundo lugar, los gases reactantes, vapor de agua, pueden de manera segura ser conducidos y almacenados a un volumen eficiente como agua líquida. A pesar de estas ventajas el desarrollo de la tecnología desarrollada está todavía en un estado reciente de investigación (Schmidt & Linder, 2017).

En la Figura 6 se muestra el concepto del ciclo de hidratación/deshidratación del  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$  para una CSP, donde como bien se puede observar, la energía en forma de calor procedente de la planta de energía solar concentrada es utilizada para precalentar el hidróxido de calcio y con ello conseguir su descomposición en la reacción endotérmica, que como se muestra en la reacción es en óxido de calcio y vapor de agua. Para el proceso de descarga, tiene lugar el sentido inverso de la reacción, que mediante un proceso exotérmico de la misma se libera el calor útil contenido y con lo que se produce una rehidratación del óxido de calcio (Y.A. Criado, 2014).

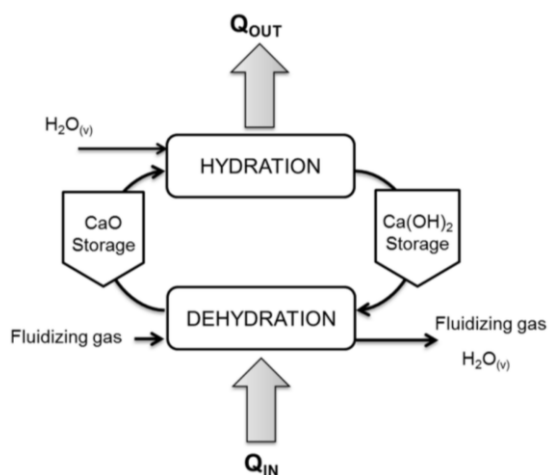


Figura 6. Concepto básico de almacenamiento, carga y descarga de energía (Y.A. Criado, 2014).

Una vez vista y detallada la representación de la reacción sobre los procesos de hidratación y deshidratación, se procede al desarrollo de lo que sería su

aplicación como TES. El proceso de hidratación del óxido de calcio se muestra en la Figura 8, que tiene lugar gracias a la reacción en el reactor exotérmico del  $\text{CaO}$  junto al vapor de agua, formado por el flujo de agua necesario para que tenga lugar la reacción más un pequeño porcentaje de vapor de agua para conseguir una correcta fluidez de los sólidos a lo largo del reactor. El flujo de vapor de agua que entra al reactor exotérmico es precalentado en el intercambiador HX1 por el flujo de sólidos producto de la reacción exotérmica (que salen del reactor a la temperatura que tiene lugar la reacción en el reactor), con lo que se evita que parte de la energía de la reacción exotérmica sea para llevar el agua hasta la temperatura del reactor y se aproveche la energía que tienen los sólidos a la salida del reactor exotérmico. El flujo de sólidos que se obtienen como producto de la reacción exotérmica, está compuesto por un porcentaje de  $\text{CaO}$  y  $\text{Ca(OH)}_2$ , ya que la conversión del óxido de calcio a hidróxido de calcio es del 60% (Y.A. Criado, 2014).

En la Figura 7 está el proceso inverso, en el que gracias al aporte de calor procedente de la CSP, tiene lugar la reacción endotérmica en la que el vapor de agua necesario para fluidizar los sólidos a lo largo del reactor y el flujo de sólidos compuesto por un determinado porcentaje de  $\text{CaO}$  y de  $\text{Ca(OH)}_2$  procedente del resultado de la reacción exotérmica, ambos compuestos reaccionan y tiene lugar la deshidratación del hidróxido de calcio y de donde se obtiene como productos de la reacción el óxido de calcio y el vapor de agua. El vapor de agua que sale del reactor de la Figura 7 es utilizado para precalentar el flujo de sólidos de entrada al reactor endotérmico y hacer que entren a una temperatura más cercana de la temperatura del reactor endotérmico. Posteriormente el vapor de agua (producto de la reacción) es transportado a un condensador para condensar el vapor y almacenar el agua en el tanque de almacenamiento, con lo que se consigue un ahorro en los costes de materiales por el volumen necesario del tanque para almacenar el agua, ya que en el caso de almacenar vapor, las dimensiones del tanque serían mayores y con ello los costes de inversión (Y.A. Criado, 2014), (Schmidt & Linder, 2017). Para la introducción del flujo de agua al reactor de la Figura 7 se hace pasar por un compresor, con lo que se consigue elevar la presión y a la vez la temperatura del fluido y facilitar el desplazamiento de los sólidos a lo largo del reactor (Y.A. Criado, 2014), (Schmidt & Linder, 2017).

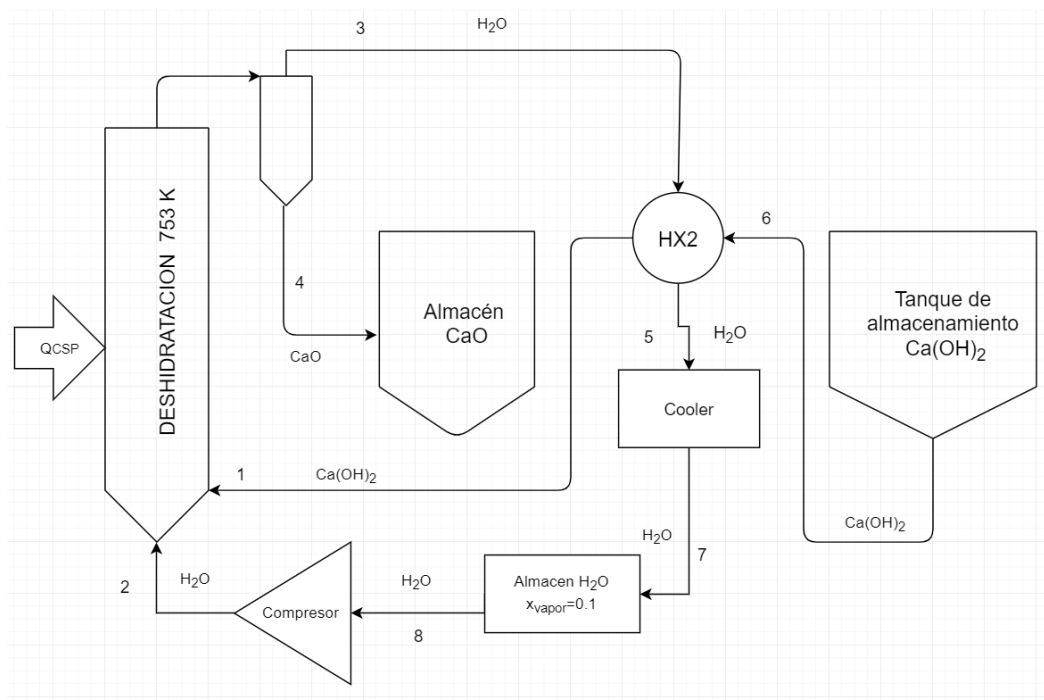


Figura 7. Proceso de deshidratación (carga)

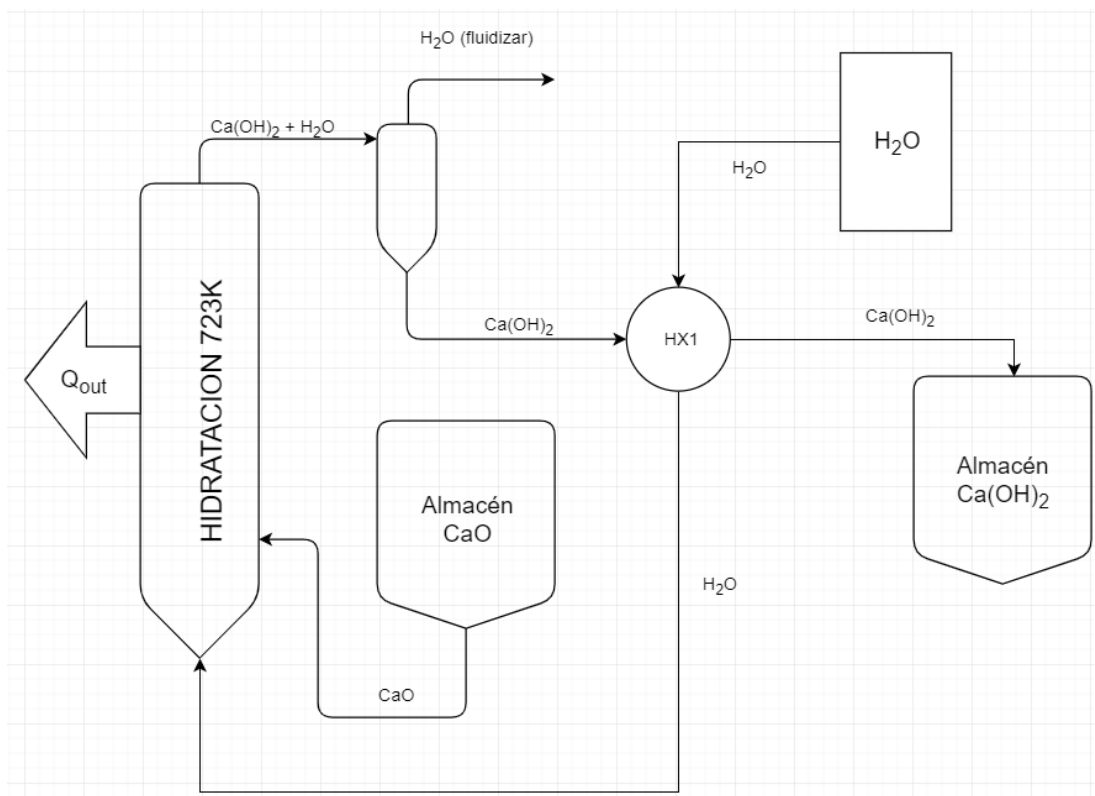


Figura 8. Proceso de hidratación (descarga)

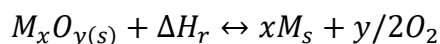
Como ventajas del uso de este compuesto para el almacenamiento termoquímico está su buena disponibilidad a escala industrial, lo que conlleva a un bajo precio del hidróxido de calcio, una buena densidad energética del mismo con un valor teórico de  $300 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ , la capacidad de una buena reversibilidad de la reacción de aproximadamente 100 ciclos sin necesidad del uso de catalizador, siendo la presión de operación del sistema de 1 bar (Pardo et al., 2014). Además, se tiene una experiencia del sistema de unos 10 años, de donde se ha observado que no se generan subproductos de la reacción, además de tener buena separación de los productos gas-sólido y demostrar de que no son tóxicos (Pardo et al., 2014), (Schmidt & Linder, 2017).

Como punto desfavorable de esta reacción es su baja conductividad térmica y la necesidad de usar un flujo de vapor con la función de facilitar la fluidización de los sólidos a lo largo del reactor (Pardo et al., 2014).

#### 2.1.4. Sistemas Redox

La reacción de reducción-oxidación o reacción redox es toda reacción química en la que uno o más electrones se transfieren entre los reactivos, obteniendo como resultado un cambio en sus estados de oxidación. Este tipo de reacciones está formado por dos elementos que son, un agente oxidante el cual es el que capta los electrones (siendo este elemento el reducido), y un agente reductor que es el que cede los electrones (siendo este el elemento oxidado con lo que aumenta su estado de oxidación) (F. Burriel Martí, 2008).

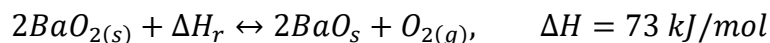
La reacción general de los sistemas redox tiene la siguiente forma:



Las reacciones tienen lugar a una temperatura de entre 623 y 1373 K (Pardo et al., 2014).

##### 2.1.4.1. Peróxido de bario: $\text{BaO}_2$

El peróxido de bario ( $\text{BaO}_2$ ) es un compuesto iónico e inorgánico con un estado sólido a temperatura ambiente (Bolívar, 2019). La reacción que tiene lugar en el proceso de oxidación y descomposición es:



Esta reacción se produce a temperaturas de entre 673 y 1300 K para una presión parcial de oxígeno de entre 0 y 10 bar (Pardo et al., 2014).

El principal inconveniente que presentan los óxidos metálicos de los sistemas redox es la degradación provocada por las altas temperaturas para los ciclos de carga/descarga de energía (Pardo et al., 2014). Dicho de otra forma, la sinterización de partículas hace que se produzca una desactivación grave que

resulta en una disminución ciclo a ciclo de la tasa de oxidación. Aunque, se ha conseguido mediante varios enfoques, lograr estabilizar la actividad sobre un ciclo prolongado, trabajando en condiciones menos severas sería beneficioso para estos materiales redox puesto que la sinterización aumenta exponencialmente con la temperatura (Pardo et al., 2014), lo que impide la adecuada fluidización de los sólidos. Además, la disminución de la temperatura de descomposición puede ser positivo desde un punto de vista operacional cuando son directamente utilizadas las configuraciones del reactor irradiado, lo que implicaría un descenso en las pérdidas de radiación térmica. Para este caso específico, el proceso de carga en el cual el calor solar es almacenado es directamente realizado por incidencia de la radiación solar sobre el material para llevar a cabo la reducción, a través del cual el calor es capturado en los enlaces químicos de los productos de la reacción (Carrillo et al., 2016). Cuando se tiene la necesidad de energía en los periodos sin presencia de luz solar, el material reducido reacciona con oxígeno en el proceso de descarga, liberando la energía almacenada debido al proceso natural exotérmico. El par redox basado en bario presenta temperaturas de equilibrio menores que los otros dos sistemas que están representados en la Figura 9. Además, el valor teórico de la entalpía de reacción del sistema redox basado en peróxido de bario es 474 kJ/kg (Carrillo et al., 2016). Este valor dobla la capacidad de almacenamiento de calor de pareja de óxidos basado en Mn (202 kJ/kg), aunque es la mitad de los basados en Co (844 kJ/kg). Finalmente, los minerales basados en bario son más abundantes que Co y presenta menor toxicidad. Pero esta reacción presenta una baja durabilidad, con lo que el número de ciclos eficientes que puede conseguir el sistema son menores (Carrillo et al., 2016).

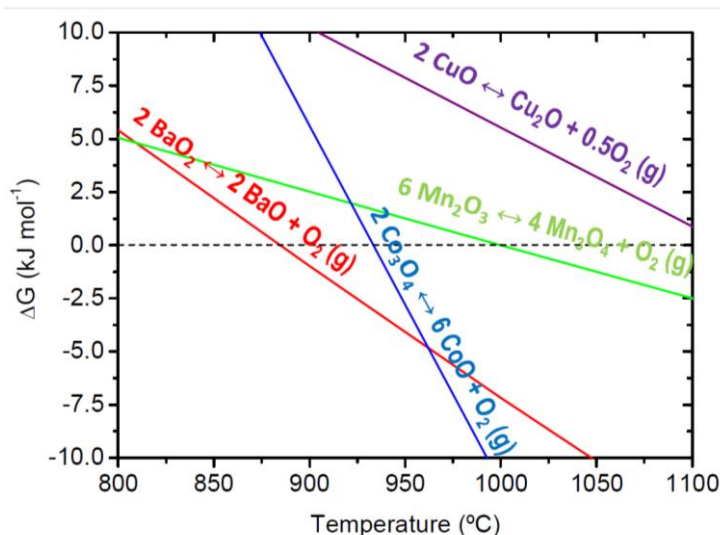


Figura 9. Representación de la energía libre de Gibbs frente a temperatura de las reacciones redox seleccionadas (Carrillo et al., 2016).

Esta reacción opera a una temperatura fácilmente alcanzable directamente en la planta de energía de concentración solar (CSP), además de no ser necesario el uso de catalizador y al producirse la reacción, ya sea el proceso de hidratación o deshidratación a una temperatura de operación de entre los 400 y 1300 K, no se obtienen reacciones secundarias, consiguiendo además una separación total de los productos de la reacción gas-sólido y otro punto a su favor es tener el oxígeno como reactivo en la reacción (Pardo et al., 2014).

Como principales inconvenientes del sistema redox basado en peróxido de bario está la incompleta conversión en ambas direcciones de la reacción y de la que no hay pruebas experimentales, por lo que la experiencia y madurez en esta pareja redox es bastante escasa hasta el momento (Carrillo et al., 2016), (Pardo et al., 2014). En el sistema aparecen algunas dificultades cuando se intenta lograr una conversión completa de la reacción en ambas direcciones, debido a las limitaciones de transferencia de masa y una corteza de la superficie del material. Las ecuaciones cinéticas de ambas direcciones de la reacción fueron determinadas y la reversibilidad de la reacción presentaba un descenso después del primer ciclo (Pardo et al., 2014). El bario es altamente reactivo con el agua, además de oxidarse con mucha facilidad al exponerse al aire (Bestratén et al., 2020). En la Figura 3 se representa la variación y descenso de la reversibilidad de la reacción en función de la temperatura a la que tiene lugar, lo que conlleva a presión parcial de oxígeno y una entalpía de reacción diferentes (Jutsen et al., 1978).

Tabla 3. Valores termodinámicos calculados para la reacción de  $2BaO_2 \rightarrow 2BaO + O_2$  (Jutsen et al., 1978).

Temperatura (°C)	Porcentaje de descomposición (%)	Presión parcial de oxígeno (kN/m <sup>2</sup> )	Entalpía de reacción (kJ/mol)
427	4	0.004	81.5
527	15	0.2	79.4
627	34	4.1	77.3
727	44	11.1	77.3
754	51	21.3	77.3
827	62	61.2	77.3
927	78	357.6	77.3
1027	85	1033.3	77.3

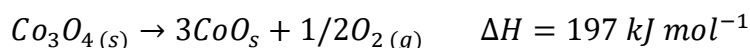
#### 2.1.4.2. Óxido de cobalto (III): $Co_3O_4$

En el ciclo iterativo redox, el proceso de carga se realiza usando la potencia solar concentrada en el aceite térmico (HTF) durante las horas de sol y el proceso de descarga durante las horas nocturnas. El trabajo actual utiliza un fluido de alta temperatura (HTF por sus siglas en inglés) para transportar la energía térmica solar desde los receptores solares, que luego es transferida al reactor endotérmico. Dentro de este grupo de óxidos metálicos de sistemas redox están estudiados:  $BaO_2/BaO$ ,  $Mn_2O_3/Mn_3O_4$ ,  $Co_3O_4/CoO$  (Singh et al., 2017). El rango de temperatura de operación de las reacciones asociadas a los

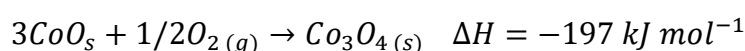


sistemas redox mencionados anteriormente está entre 673 K y 1523 K (Pardo et al., 2014). El  $\text{Co}_3\text{O}_4$  es una opción prometedora por su temperatura de equilibrio que está alrededor de 1164 K a presión atmosférica, y su capacidad de lograr una mayor densidad de almacenamiento de energía para la conversión completa (844 kJ/kg) (Singh et al., 2017). Además, la eficiencia de la conversión del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  no se degrada por la realización de varios ciclos.

La reacción endotérmica en la que tiene lugar la carga del sistema de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , está dado por:



El proceso de descarga de CoO mediante la reacción exotérmica está dado por:



Para este tipo de sistemas están investigados varios tipos de reactores para el almacenamiento termoquímico de energía solar basado en parejas redox de óxidos metálicos. En estos reactores están formados por un reactor de partículas en movimiento con un sistema de irradiación directa, y un reactor fijo (Singh et al., 2017). El reactor de partículas en movimiento tiene varias ventajas, como una amplia superficie, posibilidad de transporte de material, pero inherentemente tiene una desventaja en cuanto a las piezas móviles del reactor de alta temperatura. Los reactores de lecho compacto son de construcción sencilla, pero tienen limitaciones en cuanto a la obtención de una buena distribución del HTF a lo largo de la sinterización del material reactivo y una mayor caída de presión (Singh et al., 2017), (Pardo et al., 2014).

Varios investigadores proponen eliminar el problema antes mencionado mediante el uso de una estructura en forma de panal de abeja o en forma de monolitos de espuma a través de los cuales el HTF puede fluir (Singh et al., 2017). Estas estructuras pueden hacerse ya sea extruyendo el material redox o recubriendo de cerámica el material reactivo de la superficie de la estructura del panal. El diseño de la estructura para los paneles proporciona una buena transferencia de calor. Recientemente, los investigadores han propuesto la idea de usar sucesiones de estructuras porosas redox en una sola unidad de almacenamiento para maximizar la cantidad de material redox que puede ser aprovechado eficientemente y para disminuir la temperatura del aire de salida mientras se aumenta la capacidad de almacenamiento de energía solar térmica (Singh et al., 2017). Para estos estudios se han utilizado estructuras de cordierita recubiertas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  como material de almacenamiento (Singh et al., 2017).

Para la puesta en marcha de un proyecto de investigación del uso del almacenamiento de energía mediante este grupo redox, el sistema de la Figura 4 tiene el funcionamiento de durante la operación de carga, el HTF (flujo de alta temperatura que es aire para este caso) idealmente calentado en el receptor solar fluye a través del reactor endotérmico (Singh et al., 2017). Posteriormente transfiere calor al material sólido y luego emprende un proceso endotérmico

mediante una reacción química. Durante la operación de descarga (horario nocturno), el aire frío sale del bloque de potencia y es calentado extrayendo el calor sensible de la energía química que contiene el procedente de la reacción del óxido de cobalto (II) con el oxígeno. Finalmente, el proceso de obtención de energía se completa con el último paso de hacer llegar el aire caliente al bloque de potencia donde se hace uso de un generador con lo que poder transformar la energía mecánica procedente del eje de la turbina a energía eléctrica. En la Figura 4 la diferencia entre la distribución en paralelo del sistema es que el aire caliente sale del receptor solar y una parte del aire es conducido al reactor endotérmico para llevar a cabo el sistema de almacenamiento de energía termoquímico y el resto se conduce al bloque de potencia (durante el proceso de carga), y en la distribución en serie, el aire que sale del receptor se utiliza para cargar el reactor y después se alimenta el bloque de potencia (Singh et al., 2017).

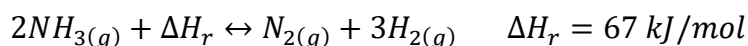
Dentro de las ventajas a destacar del sistema descrito está su alta entalpía de reacción con un valor de aproximadamente  $197 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , tener el oxígeno como reactivo de la reacción exotérmica (proceso de liberación de energía), no es necesario el uso de catalizador (Pardo et al., 2014). Como eficiencia de la reacción se puede decir que es de una alta reversibilidad con un número aproximado de 500 ciclos y siendo posible una completa separación de los productos gas-sólido (Pardo et al., 2014), (Singh et al., 2017).

Por otro lado, la poca experiencia que hay sobre este proceso es un punto desfavorable debido a la escasa madurez del sistema, además de tener el problema de almacenar el  $\text{O}_2$  debido a las condiciones de presión que necesita, de la reacción se generan productos tóxicos, siendo en este caso el óxido de cobalto de la reacción principal y los compuestos de cobalto que se generan en la reacción secundaria que tiene lugar en el proceso, por lo que la toxicidad de los productos es una característica en su contra para su uso, además del coste de los productos (Pardo et al., 2014). Como dato de interés, aunque el cobalto sea un componente de la vitamina B12 para la generación de glóbulos rojos en los seres humanos y animales, este componente es altamente tóxico en las cantidades que se necesitan para las operaciones requeridas dentro de un sistema de almacenamiento de energía térmica para una CSP (Commission, 2020).

### 2.1.5. Sistema de amoniaco.

#### 2.1.5.1. Amoniaco: $\text{NH}_3$

Con una reacción como la siguiente:





Entre muchos tipos de tecnologías de almacenamiento de energía mediante procesos termoquímicos, como los nombrados y expuestos en este documento, la disociación de amoníaco es la más madura en este aspecto debido a los más de 40 años que lleva de investigación y desarrollo (el almacenamiento de energía termoquímico con base de amoníaco para sistemas de potencia de concentración solar ha sido estudiado e investigado desde 1974) (Pardo et al., 2014). Este sistema al igual que el resto de los procesos termoquímicos, la disociación de manera endotérmica del amoníaco  $\text{NH}_3$  tiene lugar durante el día al absorber la energía solar térmica y poder llevar a cabo el sistema de almacenamiento de energía. Después la energía almacenada puede ser librada en el momento de su demanda cuando el hidrógeno  $\text{H}_2$  y el nitrógeno  $\text{N}_2$  reaccionen exotérmicamente. El coste aproximado que puede tener el calentar el fluido a unos  $650^\circ\text{C}$  puede estar por debajo de 15 €/kg (Chen et al., 2017).

La representación gráfica de un sistema de almacenamiento termoquímico mediante amoníaco lo podemos ver en la Figura 10.

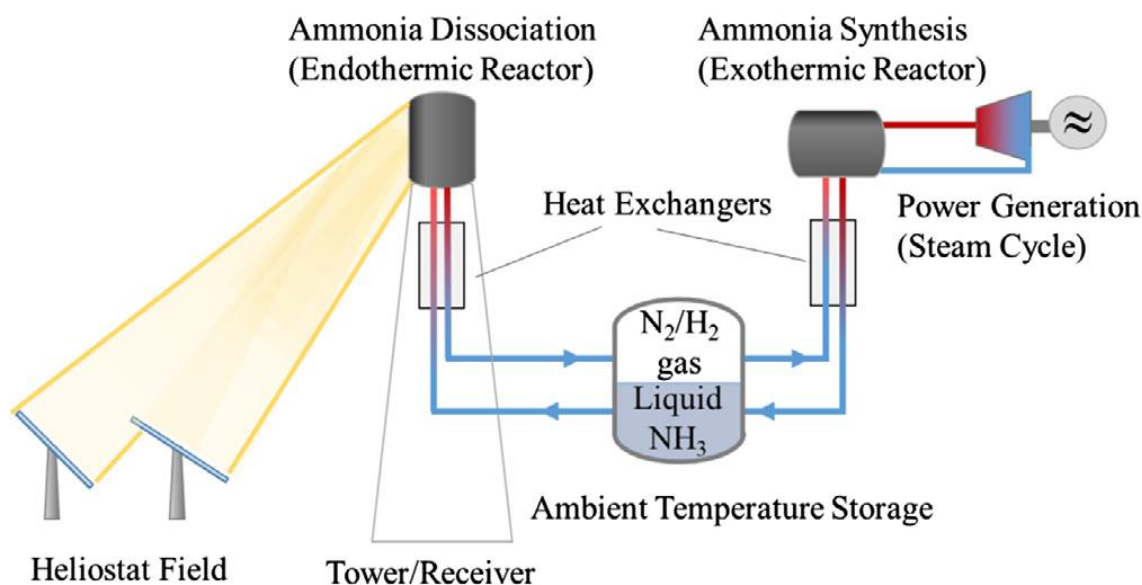


Figura 10. Esquema proceso síntesis/disociación de amoníaco (Chen et al., 2017).

Debido a la lentitud natural de la reacción para la síntesis del amoníaco, se necesita la ayuda de un catalizador de hierro ( $\text{Fe}$ ) y óxidos de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), con lo que se consigue una síntesis con una mayor rapidez. El catalizador ayuda a aumentar la reacción consiguiendo un aumento en las condiciones de temperatura y presión con unos valores de aproximadamente 250 MPa y  $600^\circ\text{C}$  respectivamente, consiguiendo con estas condiciones de temperatura y presión un rendimiento del sistema de entorno al 10-20% mayor (Varela, 2015). En la Figura 11 se puede ver el esquema del catalizador usado y donde se representan el sentido de los fluidos, tanto del amoníaco como de los productos que son  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$ .

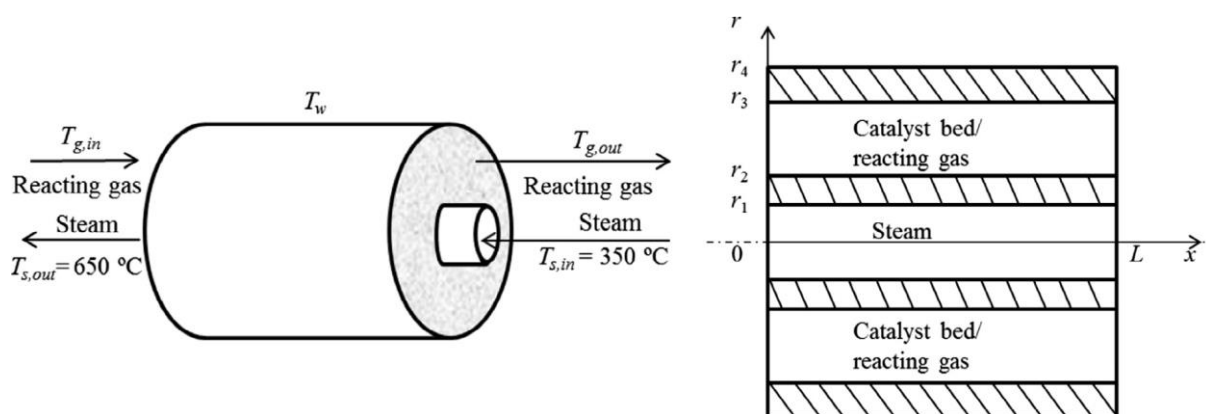


Figura 11. Esquema de un reactor de síntesis de amoníaco (Chen et al., 2017).

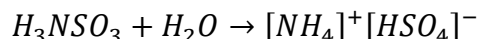
Como principal ventaja de la reacción de disociación/síntesis de amoníaco es su gran conocimiento y madurez, ya que desde hace unos 100 años este proceso es conocido, y con ello decir la experiencia de más de 40 años con esta reacción y comprobado que no se generan reacciones secundarias (Pardo et al., 2014). El amoníaco es líquido a temperatura ambiente, pero como bien podemos ver en la representación de la reacción, en el proceso está en estado gaseoso, pero es porque el sistema lo pide para llevar a cabo la reacción (Chen et al., 2017), (Pardo et al., 2014).

En el lado opuesto, tenemos los inconvenientes de su uso como son el almacenamiento de  $H_2$  y  $N_2$  (gases) lo que conlleva a la necesidad de unas altas presiones de operación con un rango de trabajo dependiendo del tipo de instalación está entre 80 y 200 bar. Otro inconveniente del trabajo con flujos en estado gaseoso son el almacenamiento de los gases ya que las dimensiones de los tanques de almacenamiento son mayores en comparación con el caso de almacenar los fluidos en estado líquido. Necesidad de uso de catalizador (Fe/Co) para poder aumentar la velocidad de reacción, dificultad de producir amoníaco a nivel industrial, por lo que hace incrementar el valor del precio (Bencic, 2001). Como último punto y no menos importante, está la conversión incompleta en ambos sentidos de la reacción, dato bastante desfavorable y que sus ventajas antes nombradas no son suficientes para compensar los inconvenientes que el sistema presenta y con ello seleccionarlo como candidato al almacenamiento de energía termoquímico (Chen et al., 2017), (Pardo et al., 2014).

#### 2.1.5.2. Sulfato de hidrógeno y amonio: $NH_4HSO_4$

Otra posibilidad que tenemos como reacción para el uso de almacenamiento termoquímico de energía dentro del sistema de amoníaco es el sulfato de hidrógeno y amonio, que es un sólido blanco cristalino, pero para el uso en esta reacción el estado es líquido que se consigue por hidrólisis del ácido sulfámico

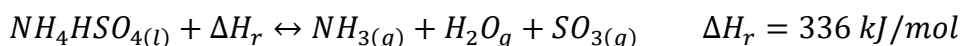
en solución acuosa (Haffley, 1962). El procedimiento para su obtención es gracias a la siguiente reacción:



Aunque también es posible su obtención por medio de la descomposición térmica del sulfato de amonio (Kiyoura & Urano, 1970), mediante la siguiente reacción:



La reacción que tiene lugar en el proceso de almacenamiento termoquímico es:



Esta reacción tiene lugar a una temperatura y presión de 690 K y 1.46 atm respectivamente (Pardo et al., 2014). En uno de los procesos de estudio del sistema se definió la eficiencia térmica como el cociente entre la energía liberada en forma de calor y la energía solar requerida. El análisis preliminar de energía del ciclo confirmó la viabilidad de ingeniería del proceso con una eficiencia térmica del 62% y una densidad energética teórica de 860 kWh\*m<sup>-3</sup> (Pardo et al., 2014).

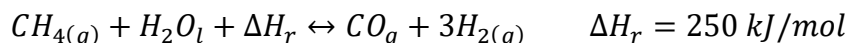
Un punto favorable y a destacar de esta reacción es su gran densidad energética que posee con un valor teórico de 860 kWh\*m<sup>-3</sup>, sin necesidad de usar catalizador en ninguna de las direcciones de la reacción gracias a la capacidad de la reacción de poder producirse sin necesidad de aumentar su velocidad de reacción y por último la completa separación de los productos gas-líquido (Pardo et al., 2014).

Como desventajas de la reacción tenemos la toxicidad de los productos, además de ser corrosivos, por lo que es un dato para tener en cuenta para su buen almacenamiento y transporte del compuesto a lo largo de los conductos de la instalación de TES, además de no haber datos experimentales que hayan sido tomados sobre este sistema (Pardo et al., 2014).

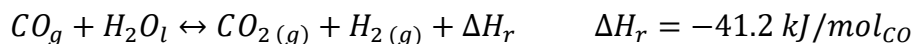
## 2.1.6. Sistema orgánico

### 2.1.6.1. Reformado de metano con vapor: CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O

El metano como gas que está presente de forma natural en el planeta es inflamable, incoloro y no tóxico. Como se ha nombrado antes, este compuesto está presente en estado gaseoso a temperatura ambiente y presión atmosférica, además se produce de forma natural como consecuencia de la descomposición de la materia orgánica (GreenFacts, 2007). También este gas es emitido por los animales y humedales, actuando como gas de efecto invernadero (GreenFacts, 2007). Como reacción del reformado con vapor tenemos:



Además de la reacción que nos interesa y la cual es de donde obtenemos los productos con los que proceder al almacenamiento de energía solar térmica, se ha de nombrar la reacción secundaria que tiene lugar junto a la del reformado de metano con vapor (Pardo et al., 2014):



Para hacer que se produzca esta reacción necesitamos una temperatura de operación de entre 873 y 1223 K y una presión de entre los 20 y 150 bar, dependiendo de la instalación (Pardo et al., 2014).

En 1975, se sugirió usar la reacción de reformado de vapor de metano para el transporte de energía térmica procedente de la planta solar de energía concentrada (CSP). Los autores realizaron un estudio en el que se planteó un diagrama de flujo del proceso de la Figura 12 con una eficiencia energética de la reacción de aproximadamente el 65% (Pardo et al., 2014). Además, se demostró la viabilidad del diseño y con ello la reversibilidad de la reacción, aunque en comparación a los sistemas que hay estudiados hasta el momento, hay mejores opciones en cuanto a reversibilidad de la reacción se trata.

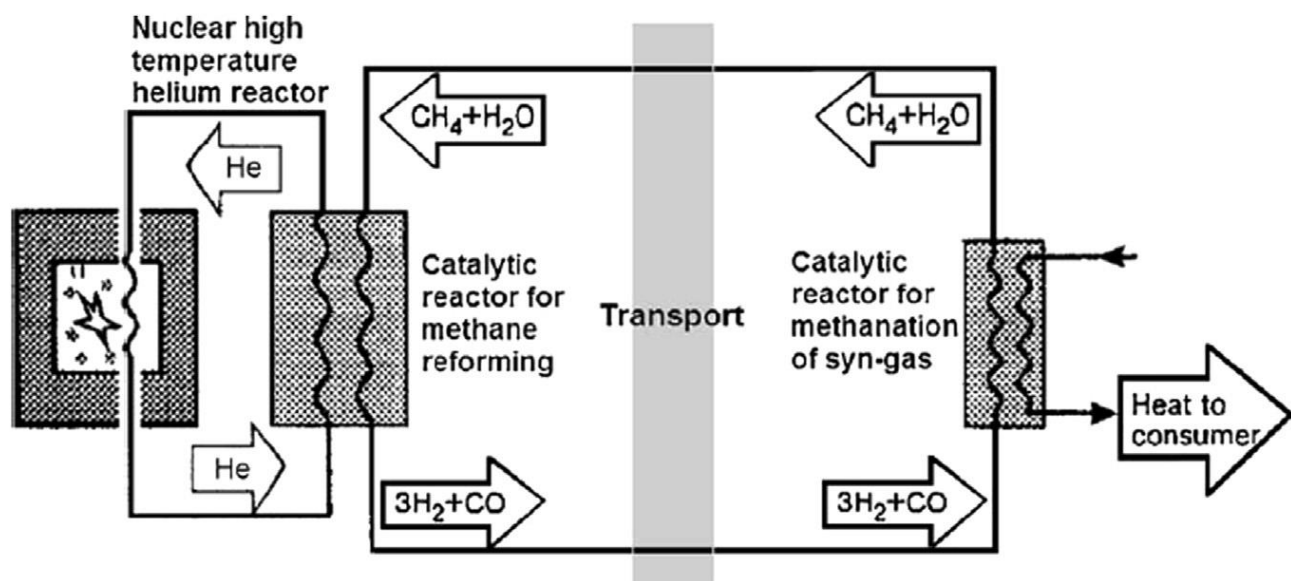


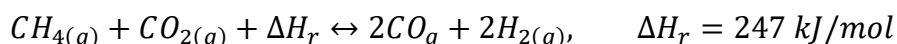
Figura 12. Experimento de almacenamiento y transporte de energía (Pardo et al., 2014).

Entre las ventajas que el reformado con vapor proporciona está su experiencia de la reacción en la industria, se trabaja en fase gaseosa permitiendo una mejor fluidización de los compuestos y tiene una alta entalpía de reacción de  $250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (Pardo et al., 2014). Por otro lado, los inconvenientes que tiene son el almacenamiento de  $\text{H}_2$ , que al ser trabajado en fase gaseosa y ser el estado en el que está presente a lo largo de todo el ciclo termodinámico es necesario hacer uso de unos tanques de almacenamiento de hidrógeno bastante

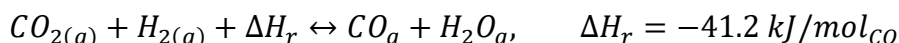
voluminosos, además de trabajar a altas presiones en el sistema por tener flujos en estado gaseoso. También es necesario el uso de catalizador para el aumento de la velocidad de la reacción, el alto coste del metano es también un punto desfavorable para su uso, además de producirse reacciones secundarias y tener una baja reversibilidad de la reacción (Pardo et al., 2014).

#### 2.1.6.2. Reformado de metano con dióxido de carbono: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$

La principal ventaja que presenta el reformado de metano usando dióxido de carbono en comparación con el reformado de metano usando agua es la evaporación de agua. Para este tipo tenemos la siguiente reacción,



Pero como en el reformado de vapor también tiene lugar una reacción secundaria:



En la Figura 13 está representado el proceso del sistema (en la parte central de la figura estaría todo el sistema de los tanques de almacenamiento, tanto para los productos como los reactivos de la reacción), donde se puede ver que durante la reacción endotérmica el metano y dióxido de carbono se descomponen a una temperatura de entre 973 y 1133 K y una presión de 3.5 bar, con lo que se consigue formar hidrógeno y monóxido de carbono (Pardo et al., 2014). Para hacer el proceso de liberación de energía de la reacción, mediante el proceso exotérmico de la reacción, el hidrógeno y monóxido de carbono reaccionan y generan metano y dióxido de carbono.

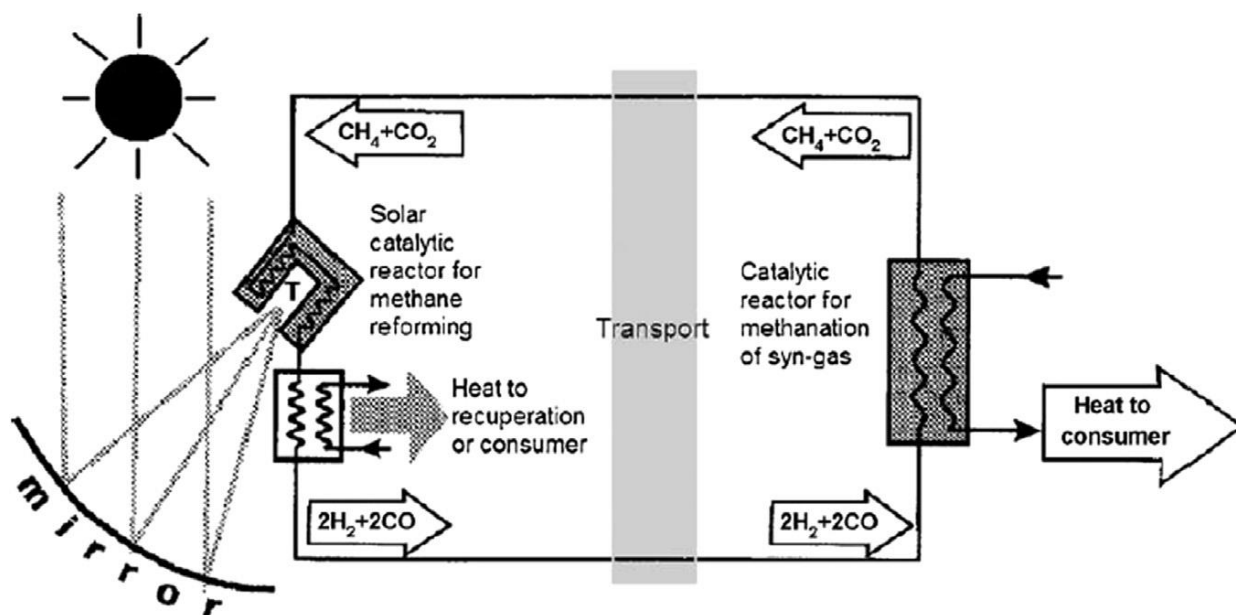


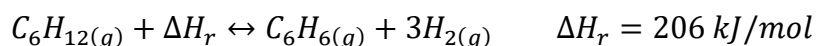
Figura 13. Esquema del proceso de reformado de metano usando dióxido de carbono (Pardo et al., 2014).



Con esta reacción podemos obtener las mismas ventajas y desventajas que con la reacción del reformado de metano usando vapor, por lo que no vamos a exponerlas de nuevo (Pardo et al., 2014). La única ventaja clara y visible con la reacción anterior es que para esta reacción tenemos el mismo estado del fluido, tanto para los reactivos como para los productos, por lo que facilitará el diseño y fabricación de la instalación al trabajar con el mismo tipo de fluido y permitiría una buena fluidez de los flujos a lo largo del sistema de almacenamiento.

#### 2.1.6.3. Ciclohexano: $C_6H_{12}$

Ahora se va a presentar la reacción que tiene lugar para los procesos de hidrogenación y deshidrogenación, según el sentido de la reacción:



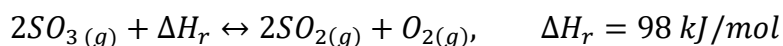
La reacción es bien conocida en la industria química, además de también ser conocida la tecnología del reactor para llevar a cabo la reacción en ambas direcciones. En el proceso de carga, el ciclohexano es calentado por encima de 566 K a una presión de 1 bar (Pardo et al., 2014), con lo que tiene lugar el proceso endotérmico de la reacción. En el proceso endotérmico, un mol de ciclohexano recibe la energía térmica para su descomposición generando como productos tres moles de hidrógeno y un mol benceno (Pardo et al., 2014). Tanto el reactivo como los productos están en estado gaseoso en el momento de tener lugar la reacción, pero para el almacenamiento el benceno se suele pasar a estado líquido a presión atmosférica, y el hidrógeno se suele almacenar en estado gaseoso, pero a mayor presión de la atmosférica. Para el proceso de descarga de energía, que tiene lugar por el proceso exotérmico de la reacción, el benceno y el hidrógeno son mezclados a aproximadamente una temperatura de 600 K y 70 bar de presión (Pardo et al., 2014), con lo que se genera calor y con ello se forma el ciclohexano. Con el fin de mejorar el coeficiente de eficiencia de la bomba de calor (COP), se hicieron varias simulaciones del proceso (Aristov et al., 1993), (Pardo et al., 2014).

De esta reacción destaca su temperatura de operación, ya que es muy baja en comparación al resto de reacciones nombradas y desarrolladas en el documento presente, con una temperatura de 580 K, además de disponer de datos experimentales de la reacción. Pero entre los puntos desfavorables que encontramos en su uso está el almacenamiento de hidrógeno, necesidad de uso de catalizador en las dos direcciones para acelerar la reacción, no es una reacción con una buena reversibilidad. Los productos que se forman durante el proceso endotérmico son tóxicos y como en todos los tipos presentes dentro de los sistemas de metano, se produce reacción secundaria (Aristov et al., 1993), (Pardo et al., 2014).

#### 2.1.6.4. Óxido de azufre (VI): $\text{SO}_3$

El Óxido de azufre (VI) es un gas en condiciones estándar, pero que en condiciones normales (273 K y 1 bar) el estado en el que se encuentra es sólido. Es un importante contaminante, siendo el agente principal de la lluvia ácida (Territorio, 2006).

La reacción que tiene lugar para llevar a cabo el almacenamiento de energía mediante un proceso termoquímico es:



La reacción presentada tiene lugar en un rango de temperatura de entre 773 y 1373 K para presiones entre 10 y 50 bar (Pardo et al., 2014). Dado que el óxido de azufre (VI) se encuentra en estado líquido para ser almacenado, para llevar a cabo el proceso de la reacción endotérmica de descomposición del óxido de azufre (VI) se necesita elevar su temperatura hasta la vaporización (Pardo et al., 2014). Para hacer que se produzca la reacción endotérmica y con ello la descomposición del reactivo se somete a un proceso de aporte de calor de entre los 1073 y 1373 K, siendo este proceso catalizado generalmente con óxido de vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), para obtener como productos el dióxido de azufre y oxígeno, ambos en estado gaseoso. Para el proceso exotérmico de la reacción (proceso de descarga), en el momento que se requiera hacer uso de la energía almacenada durante las horas de sol, el dióxido de azufre es mezclado con el oxígeno para obtener la energía en forma de calor previamente almacenada y con ello formar de nuevo el óxido de azufre (VI). En el proceso de descarga la temperatura que se puede obtener está entre 779 y 973 K (Pardo et al., 2014). De los procesos de simulación evaluados se ha obtenido una eficiencia térmica de 58% (Pardo et al., 2014).

Una de las ventajas principales del uso de esta reacción para el almacenamiento de energía mediante un proceso termoquímico es la temperatura de operación (773-1223 K), además de tener el oxígeno como reactivo en la reacción exotérmica (Pardo et al., 2014). Pero los inconvenientes que nos encontramos son: el almacenamiento de hidrógeno, la necesidad de usar catalizador para acelerar la reacción, la toxicidad del producto y como punto bastante importante y para tener en cuenta que el producto que se obtiene de la reacción endotérmica es corrosivo, siendo este el óxido de azufre (IV) (Pardo et al., 2014).

A modo de resumen de las alternativas de almacenamiento de termoquímico, en la Tabla 4 se exponen las características y propiedades más importantes y tratadas en el documento presente, para tener en cuenta para la selección de un sistema de almacenamiento de energía solar térmica mediante un proceso termoquímico, junto con los distintos sistemas desarrollados en el documento.

Tabla 4. Tabla comparativa de las principales características tratadas de los distintos sistemas TCES.

Sistemas		Tª reacción endotérmica (K) (proceso de carga)	Tª reacción exotérmica (K) (proceso de descarga)	Entalpía de reacción (kJ/mol)	Densidad energética	Reversibilidad y reacciones secundarias	Energía de activación y uso de catalizador	Tecnología	Reactividad de productos al O2 y H2O	Disponibilidad de componentes
<b>Hidrogenados</b>	Hidruro de magnesio	653	503	75	580 kWh/m <sup>3</sup> MgH <sub>2</sub> 0.8 kWh/kgMgH <sub>2</sub>	Reversibilidad de 600 ciclos	Baja cinética química de la reacción	Conocida	No son reactivos	Buena disponibilidad y bajo coste
<b>Carbonatados</b>	Carbonato de calcio	1133	1153	178	692 kWh/m <sup>3</sup> CaCO <sub>3</sub> 0.49 kWh/kgCaCO <sub>3</sub>	Reversibilidad pobre	No se necesita catalizador	Conocida	No son reactivos	Buena disponibilidad
	Carbonato de plomo (II)	723	573	88	303 kWh/m <sup>3</sup> PbCO <sub>3</sub> 0.09 kWh/kgPbCO <sub>3</sub>	Reversibilidad pobre	Necesidad de usar catalizador	Conocida	Producto generado es tóxico (PbO)	Alto coste de cerusita
	Carbonato de estroncio	<1300		234	0.472 kWh/kgSrCO <sub>3</sub>	Buena reversibilidad	Ralentización cinética tras varios ciclos	Conocida	No son tóxicos	Baja disponibilidad y alto coste
<b>Hidróxidos</b>	Hidróxido de magnesio	423	373	81	388 kWh/m <sup>3</sup> Mg(OH) <sub>2</sub> 0.39 kWh/kgMg(OH) <sub>2</sub>	-Hasta ciclo 40º tiene reversibilidad de 95% -Del ciclo 40 al 500 tiene reversibilidad de 60%	No necesita catalizador	Conocida	No son tóxicos	Buena disponibilidad y bajo coste
	Hidróxido de calcio	723	300-673	104	437 kWh/m <sup>3</sup> Ca(OH) <sub>2</sub> 0.39 kWh/kgCa(OH) <sub>2</sub>	Buena reversibilidad	No necesita catalizador	Conocida	No son tóxicos	Buena disponibilidad y bajo coste
<b>Redox</b>	Peróxido de bario	963-1053	963-1053	73	328 kWh/m <sup>3</sup> BaO <sub>2</sub> 0.13 kWh/kgBaO <sub>2</sub>	Conversión incompleta en las dos direcciones. Baja reversibilidad tras el ciclo 1	No necesita catalizador	Conocida	Bario altamente reactivo con H <sub>2</sub> O	Buena disponibilidad



Alternativas para el almacenamiento termoquímico  
de energía solar a alta temperatura

	Óxido de cobalto (III)	1143-1173	1143-1173	197	295 kWh/m <sup>3</sup> Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 0.24 kWh/kgCo <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Reversibilidad de 500 ciclos. Se produce reacción secundaria	No necesita catalizador	Conocida	Producto toxico (Co)	Alto coste del producto
Amoniaco	Síntesis de amoniaco	723	723	67	745 kWh/m <sup>3</sup> NH <sub>3</sub> 1.09 kWh/kgNH <sub>3</sub>	Conversión incompleta en las dos direcciones. Experiencia de más de 40 años	Uso de catalizador	Conocidos	Productos no tóxicos	Difícil de producir a escala industrial y alto coste
	Sulfato de hidrógeno y amonio	1200	700	336	860 kWh/m <sup>3</sup> NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> 0.81 kWh/kgNH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub>		No necesita catalizador	Conocidos, pero complejos	Productos tóxicos y corrosivos	Alto coste para producir
Orgánico	Reformado con vapor	1223	803	250	7.8 kWh/m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> (g) 4.34 kWh/kgCH <sub>4</sub> (g)	Baja reversibilidad y se genera reacción secundaria	Necesidad de usar catalizador	Conocidos	Productos no tóxicos	Coste de metano
	Reformado de metano con CO <sub>2</sub>	1223	803	247	7.7 kWh/m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> (g) 4.28 kWh/kgCH <sub>4</sub> (g)	Baja reversibilidad y se genera reacción secundaria	Uso de catalizador	Conocidos	Productos no tóxicos	Coste de metano
	Ciclohexano	590	670	206	530 kWh/m <sup>3</sup> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (l) 0.68 kWh/kgC <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (l)	No tiene buena reversibilidad y se genera reacción secundaria	Necesidad de usar catalizador	Conocidos	Productos tóxicos	
Oxido de azufre (VI)		1073-1273	773-873	98	646 kWh/m <sup>3</sup> SO <sub>3</sub> (l) 0.34 kWh/kgSO <sub>3</sub> (l)		Necesidad de usar catalizador	Conocidos	Producto corrosivo	

### 3. Análisis de las alternativas (TCES)

En este punto vamos a realizar una comparación de los tipos de sistemas que han sido investigados para el uso de almacenamiento de energía mediante procesos termoquímicos y realizado un estudio preciso de cada uno de los sistemas hasta ahora estudiados y comprobados que son rentables o cumplen la función para almacenar energía. Vamos a comparar cada uno de ellos y con ello poder elegir el tipo de reacción que puede ofrecernos un mejor rendimiento o puede ser más rentable y fácil para llevar a cabo la función que deseamos, que como bien se ha estado desarrollando a lo largo del documento, siendo el almacenamiento termoquímico de energía.

#### 3.1. Establecimiento de criterio

Una vez presentados los tipos de sistemas que han sido investigados para el uso de almacenamiento de energía mediante procesos termoquímicos, vamos a proponer una serie de criterios con los que poder hacer una comparación de los distintos sistemas analizados anteriormente y con lo que poder hacer una selección más precisa y simple para concluir con el sistema que mejor se adapte para su uso en plantas CSP con almacenamiento de energía termoquímico (Pardo et al., 2014), (Wentworth & Chen, 1976).

Los puntos que vamos a destacar para la comparación de los sistemas van a ser los siguientes:

1. La reacción de avance para el almacenamiento de energía debe ocurrir con un alto rendimiento a  $T < 1273 \text{ K}$ .
2. La reacción inversa para la generación de calor debería ocurrir con un alto rendimiento a  $T > 773 \text{ K}$ .
3. Alta entalpía de reacción ( $\Delta H$ ) para maximizar la capacidad de almacenamiento ( $\approx 500 \text{ kWh/m}^3$ ).
4. Volumen molar pequeño de los productos para maximizar la capacidad de almacenamiento.
5. La reacción debería ser completamente reversible sin reacciones secundarias, con el fin de que los materiales sean utilizados durante un largo periodo de tiempo.
6. La reacción debería ser lo suficientemente rápida para que la absorción de energía solar y la regeneración del calor puedan ser ejecutados rápidamente. Esto requiere una baja energía de activación o un catalizador para la reacción.
7. Para una reacción sin catalizar los productos tienen que ser rápidamente separados antes del almacenamiento. Para una reacción catalizada la mezcla de productos tiene que ser estable durante el periodo de almacenamiento.

8. Preferiblemente los componentes involucrados en las reacciones pueden ser conducidos mediante tecnología conocida sin requerimiento de equipos sofisticados (facilidad para el transporte del fluido dentro del sistema).
9. Preferiblemente los componentes deberían no ser altamente reactivos al oxígeno o al agua. Ambos, agua y oxígeno, son difíciles de excluir completamente de cualquier sistema cerrado.
10. Las pruebas experimentales sobre la reacción son requeridas para usar un proceso químico bien conocido.
11. Los componentes deberían estar comercialmente disponibles en las cantidades requeridas y preferiblemente a un bajo coste.

Si la reacción química puede satisfacer estos diez criterios, debería ser considerada como un candidato viable para el almacenamiento de energía solar térmica (Wentworth & Chen, 1976).

### 3.2. Análisis

Una vez establecido el criterio se va a proceder a la selección del sistema que más eficiente resulte y con el que se realizará una simulación de un sistema de almacenamiento de energía termoquímico, a través de un software. Para ello vamos a tener en cuenta que cumpla con todos los puntos del criterio, o al menos la mayoría, que hemos tomado para poder optar por una buena opción.

En la Tabla 5 se han presentado todos los sistemas tratados en el documento y señalando cada uno de los puntos del criterio que se ha tomado para una buena selección del candidato y su uso para el sistema de almacenamiento de energía mediante procesos termoquímicos. En la Tabla 5 se presenta una leyenda en la que señala cada uno de los tres colores en los que se encuentran las celdas de la tabla y con lo que se ha hecho la selección. Teniendo en cuenta que el color rojo es negativo, el amarillo significa que puede mejorar la propiedad que se trate y el verde indica que cumple a la perfección con el punto del criterio que se trate.

Para la selección del compuesto se va a tratar cada uno de los puntos del criterio fijado y comentar lo representado en la Tabla 5:

1. En cuanto a la temperatura de la reacción endotérmica, el carbonato de estroncio es el compuesto con una mayor desventaja para optar a candidato debido a la alta temperatura a la que se produce la reacción, que implica una densidad de energía mayor, pero la necesidad de trabajar en el sistema a unas presiones de operación demasiado altas (Pardo et al., 2014), (Wentworth & Chen, 1976).
2. Sobre la temperatura de la reacción exotérmica, hay dos compuestos con unas temperaturas demasiado bajas, lo que implica que la velocidad de reacción será demasiado baja y la cantidad de calor para desprender en la reacción será más pobre (Pardo et al., 2014), (Wentworth & Chen, 1976).. Los compuestos con estas características son: hidruro de magnesio e hidróxido de magnesio.

3. La alta entalpía de reacción conlleva que la capacidad de almacenamiento sea mayor, ya que nos indica la cantidad de energía por mol. En relación con la entalpía de reacción hay candidatos que destacan por su alto valor (sulfato de hidrogeno y amonio, reformado de metano con vapor, entre otros) y candidatos por su bajo valor como el amoniaco o peróxido de bario.
4. Un pequeño volumen molar hace que se necesite un menor tanque de almacenamiento del compuesto, pero este punto del criterio es una gran desventaja para el amoniaco, reformado de metano con vapor y CO<sub>2</sub> y el ciclohexano, por lo que usar estos compuestos sería necesario un mayor tanque de almacenamiento en comparación al hidróxido de calcio o el peróxido de bario que tienen un pequeño volumen molar.
5. Una reacción completamente reversible sin generación de reacciones secundarias es algo importante debido al rendimiento y eficiencia del sistema de almacenamiento y en este punto a la mayoría de los compuestos le desfavorece a excepción del hidróxido de calcio, hidruro de magnesio y carbonato de estroncio.
6. En cuanto a la velocidad de la reacción, está el hidruro de magnesio con una baja velocidad de reacción y el carbonato de estroncio que recibe una ralentización cinética tras varios ciclos, lo que implica un descenso de la eficiencia del ciclo, tras hacer uso del sistema de almacenamiento de energía térmica.
7. Sobre la separación de los productos a la salida del reactor para su posterior almacenamiento no hay ningún compuesto que se vea muy desfavorable.
8. Sobre la tecnología necesaria para hacer uso de los distintos compuestos para el almacenamiento de energía solamente el sulfato de hidrogeno y amonio se encuentra con desventaja por la complejidad de los equipos.
9. Los productos deberían no ser altamente reactivos al oxígeno y/o agua, debido a su compleja exclusión completa de cualquier sistema cerrado. El peróxido de bario es reactivo al agua y el sulfato de hidrogeno y amonio y el óxido de azufre (VI) generan productos corrosivos lo que sería desfavorable para la vida útil de la instalación de la circulación de los fluidos.
10. En cuanto a la experiencia y madurez de los compuestos para la aplicación a TCES, destacan el amoniaco, hidróxido de calcio e hidróxido de magnesio por experiencia en los sistemas superior a la década.
11. La disponibilidad y bajo precio del compuesto es algo importante en cuanto a su selección, debido a que disminuyen los costes y con ello mejoran la eficiencia económica de la planta. En este punto destacan: peróxido de bario, hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio, carbonato de calcio e hidruro de magnesio.

Como material candidato y seleccionado para realizar el modelado y simulación de un sistema de almacenamiento de energía mediante proceso termoquímico, ha sido el hidróxido de calcio, debido a que de todos los puntos tratados en el criterio, en ninguno de ellos está con gran desventaja, es decir, el único de todos los sistemas tratados que no ha recibido una marca roja en la tabla de selección, en relación con el resto de sistemas, y destacando en puntos del criterio por sus favorables prestaciones.

Tabla 5. Tabla de selección del sistema óptimo para el modelado del sistema TCES con todos los puntos del criterio fijado. Leyenda: color verde (propiedad favorable), color amarillo (propiedad mejorable), color rojo (propiedad desfavorable).

Sistemas TCES	Puntos del criterio para la elección del candidato										
	1. (K)	2. (K)	3. (kJ/mol)	4. (cm <sup>3</sup> /mol)	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Hidruro de magnesio	653	503	75	18.152345	Reversibilidad de 600 ciclos	Baja velocidad de reacción	Buena separación de producto (gas-sólido)	Conocido	No son reactivos con H <sub>2</sub> O	Pruebas experimentales	Buena disponibilidad y bajo coste
Carbonato de calcio	1133	1153	178	80.325037	Reversibilidad pobre	No necesita catalizador	Fácil separación de producto (gas-sólido)	Conocido	No son reactivos con H <sub>2</sub> O		Buena disponibilidad
Carbonato de plomo (II)	723	573	88	40.609255319	Reversibilidad pobre	Necesidad de uso de catalizador	Buena separación de productos (gas-sólido)	Conocido	Producto generado es tóxico (PbO)	Pocos datos experimentales	Alto coste de cerusita
Carbonato de estroncio	<1300		234	39.26301	Buena reversibilidad	Ralentización cinética tras varios ciclos		Conocido	Productos no tóxicos		Baja disponibilidad y alto coste
Hidróxido de magnesio	423	373	81	24.87405	-Hasta ciclo 40º tiene reversibilidad de 95% -Del ciclo 40 al 500 tiene reversibilidad de 60%	Reactividad del producto 50%	Buena separación de productos (gas-sólido)	Conocido	Productos no tóxicos	Experiencia de 10 años	Buena disponibilidad y bajo coste
Hidróxido de calcio	723	300-673	104	33.51095	Buena reversibilidad	No necesita catalizador	Buena separación de productos (gas-sólido)	Conocido	Productos no tóxicos	Experiencia de 10 años	Buena disponibilidad y bajo coste
Peróxido de bario	963-1053	963-1053	73	29.81088	Conversión incompleta en las dos direcciones. Baja reversibilidad tras el ciclo 1	No necesita catalizador	Buena separación de productos (gas-sólido)	Conocido	Bario altamente reactivo con H <sub>2</sub> O	No hay datos experimentales	Buena disponibilidad
Óxido de cobalto (III)	1143-1173	1143-1173	197	39.41034	Reversibilidad de 500 ciclos. Se produce reacción secundaria	No necesita catalizador	Buena separación de productos (gas-sólido)	Conocido	Producto tóxico (Co)	Pocos datos experimentales	Alto coste del producto

## Alternativas para el almacenamiento termoquímico de energía solar a alta temperatura

Amoniaco	723	723	67	23329.47945	Conversión incompleta en las dos direcciones. Experiencia de más de 40 años	Uso de catalizador	Buena separación de productos (gas-sólido)	Conocido	Productos no tóxicos	Importantes datos experimentales por la Universidad Nacional Australiana (40 años de experiencia)	Difícil de producir a escala industrial y alto coste
Sulfato de hidrógeno y amonio	1200	700	336	64.66798		No necesita catalizador	Buena separación de productos (gas-líquido)	Complejidad de tecnología	Productos tóxicos y corrosivos	No hay datos experimentales	Alto coste para producir
Reformado de metano con H <sub>2</sub> O	1223	803	250	24417.80822	Baja reversibilidad y se genera reacción secundaria	Necesidad de usar catalizador		Conocido	Productos no tóxicos	Datos industriales	Coste de metano
Reformado de metano con CO <sub>2</sub>	1223	803	247	24417.80822	Baja reversibilidad y se genera reacción secundaria	Uso de catalizador		Conocido	Productos no tóxicos	Datos industriales	Coste de metano
Ciclohexano	590	670	206	108.0353	No tiene buena reversibilidad y se genera reacción secundaria	Necesidad de usar catalizador		Conocido	Productos tóxicos	Datos industriales	
Óxido de azufre (VI)	1073-1273	773-873	98	41.69958		Necesidad de usar catalizador		Conocido	Producto corrosivo	Datos industriales con la producción de ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	

## 4. Modelado y simulación

Para el modelado y simulación del sistema de almacenamiento de una CSP mediante el uso de un proceso termoquímico con el hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), se ha hecho uso del software EES. En la sección de anexos puede consultarse el código completo desarrollado para el modelado del sistema.

### 4.1. Hipótesis

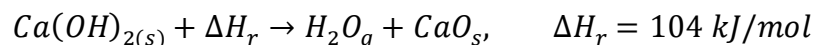
Como hipótesis tomadas para la simulación y modelado del sistema de almacenamiento de energía han sido:

1. Almacenamiento del óxido de calcio a temperatura del reactor endotérmico sin pérdidas de calor (Chacartegui, 2019).
2. Almacenamiento del hidróxido de calcio a 373K.
3. Almacenamiento del agua a temperatura de 373K y 1 bar de presión.
4. Conversión de la reacción del 60% en el proceso exotérmico (descarga) (Y.A. Criado, 2014).
5. Conversión completa en el proceso endotérmico (carga) (Y.A. Criado, 2014).
6. Temperatura del reactor endotérmico a 753K (Y.A. Criado, 2014).
7. Temperatura del reactor exotérmico a 723K (Y.A. Criado, 2014).
8. Título de vapor en el tanque de almacenamiento de agua a  $x=0.1$ .
9. Rendimiento del 96% de los intercambiadores usados para el modelado del sistema.
10. Temperaturas consideradas constantes a lo largo de los conductos entre los distintos procesos (Y.A. Criado, 2014).
11. Prescindir de las pérdidas de carga que tienen lugar los fluidos al contacto con las paredes de los conductos, así como la energía potencial y cinética en los balances realizados en el modelado del sistema (Y.A. Criado, 2014).

### 4.2. Modelado

Como referencia gráfica para la hora de realizar el código y con ello la simulación del sistema de almacenamiento de energía he tomado la Figura 15 para el proceso endotérmico de la reacción en el que tiene lugar el proceso de carga de energía. Como comienzo de la descripción del proceso, partimos del flujo de hidróxido de calcio (1) y un flujo de agua en estado gaseoso (2) que entran en el mismo momento al reactor, teniendo como función principal el flujo (2) de vapor de agua hacer fluidizar los sólidos, es decir, hacer que su transporte a lo largo del reactor endotérmico sea lo más fácil posible. En el reactor endotérmico es donde tiene lugar la reacción endotérmica en la que se produce la deshidratación del hidróxido de calcio, dando lugar a la siguiente reacción:





La ecuación (1) ha sido utilizada para el primer cálculo necesario en el reactor endotérmico.

$$P_{csp} = m_1 * C_{p_1} * (T_{reactor} - T_1) + m_2 * C_{p_2} * (T_{reactor} - T_2) + m_1 * \Delta H_{reaccion} \quad (1)$$

Una vez tiene lugar el proceso de deshidratación del hidróxido de calcio en el reactor endotérmico, a la salida del reactor obtendremos un flujo (4) de óxido de calcio que se dirige directamente al tanque de almacenamiento y el flujo (3) de vapor de agua que se dirige al intercambiador de calor (HX2), que es utilizado para precalentar el flujo (6) de hidróxido de calcio aprovechando la energía que contiene el vapor de agua y con lo que conseguimos que una menor cantidad de energía procedente de la CSP sea utilizada para llevar el hidróxido hasta la temperatura del reactor. Haciendo uso de las siguientes ecuaciones (2) y (3).

$$Q_{recibe_{sólidos}} = m_6 * C_{p_6} * (T_6 - T_1) \quad (2)$$

$$Q_{cede_{vapor}} = m_5 * C_{p_5} * (T_5 - T_3) \quad (3)$$

Del intercambiador HX2 con una eficiencia del 96% de la Figura 15, podemos ver en la gráfica de la Figura 14 la evolución de la temperatura de los flujos de vapor de agua como flujo de mayor temperatura que cede energía al flujo de sólidos de menor temperatura. En la Figura 14 se aprecia la evolución del flujo de vapor desde su entrada al intercambiador HX2 representado como el flujo (3) a una temperatura de 753 K, saliendo del intercambiador a una temperatura de 388 K. Por otro lado, está el flujo de sólidos (6) procedente del tanque de almacenamiento que es introducido al intercambiador a 373 K y del que sale como flujo (1) de la Figura 15 a una temperatura de 530 K, que es con la que entra al reactor endotérmico.

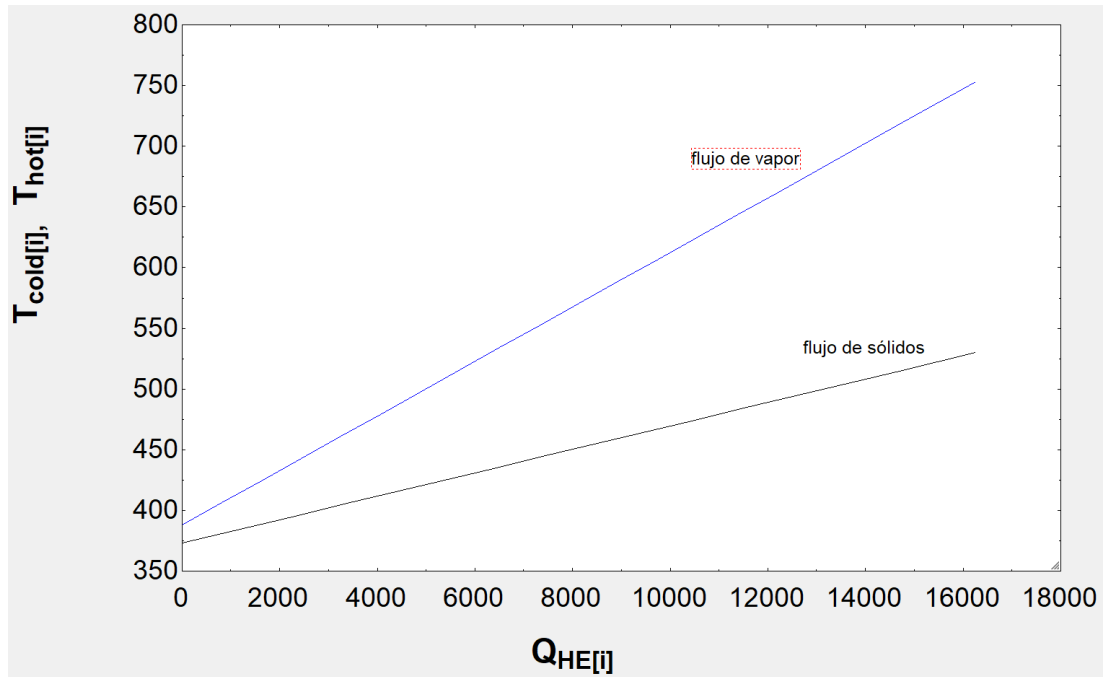


Figura 14. Variación de temperatura de los flujos en el intercambiador HX2

A la salida del intercambiador tenemos el flujo (1) de hidróxido de calcio y el flujo (5) de vapor de agua que va dirigido a al condensador para hacer que el flujo (3) cambie un 90% a estado líquido y evitar que el almacenamiento de agua requiera un tanque de elevadas dimensiones debido al volumen específico del vapor. Las ecuaciones (4), (5) y (6) requeridas para el cálculo del calor cedido por el vapor de agua del flujo (5) en el condensador

$$P_{cooler} = m_5 * (h_{in_{cooler}} - h_{out_{cooler}}) \quad (4)$$

$$h_{in_{cooler}} = h_{H_2O}(p = 1bar, T = T_5) \quad (5)$$

$$h_{out_{cooler}} = h_{H_2O}(p = 1bar, T = T_7) \quad (6)$$

El flujo (8) de salida del tanque de almacenamiento del agua es dirigido al compresor, donde se incrementa su presión a 1.2 bar y por consiguiente asciende su temperatura a 390K, de los 373K a los que entra en el compresor, siendo este el vapor usado para fluidizar los sólidos que está en constante movimiento por el sistema. Para el cálculo de la potencia requerida por el compresor de hacer elevar la presión de 1 bar a 1.2 bar del flujo másico de agua de fluidización, ha sido usada la ecuación (7).

$$P_{comp} = m_8 * \left( h_{2H_2O}(T = T_2, p = 1.2bar) - h_{8H_2O}(T = T_8, p = 1bar) \right) \quad (7)$$

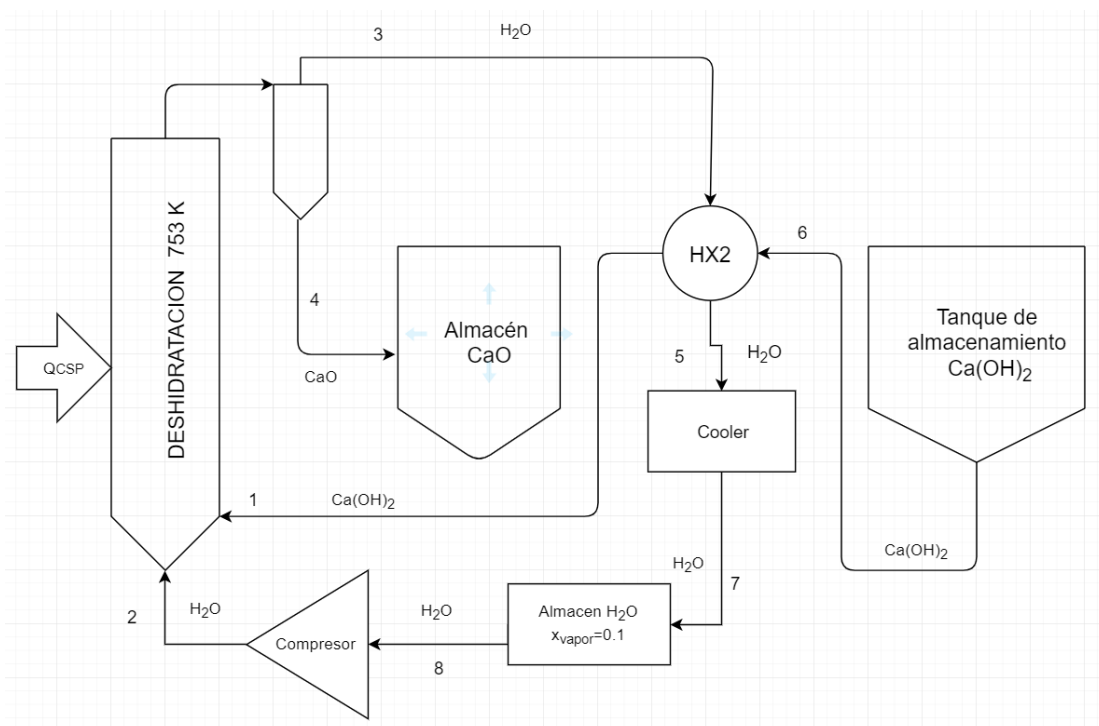


Figura 15. Diagrama gráfico del proceso endotérmico de la reacción

Para la parte de descarga de la energía y con ello el proceso de hidratación, se ha tomado como referencia la Figura 16. Como comienzo del desarrollo del modelado del sistema de la parte de descarga vamos a tomar el flujo (10) de óxido de calcio que sale del tanque de almacenamiento y entra al reactor exotérmico junto al flujo (9) que es vapor de agua. Con lo que al unir estos dos flujos en el reactor va a tener lugar la reacción exotérmica, en la que el óxido de calcio reacciona con el vapor de agua y como producto de la reacción se obtiene calor e hidróxido de calcio, teniendo en cuenta que para el proceso exotérmico solamente el 60% de los moles de CaO se convierten en Ca(OH)<sub>2</sub> (Y.A. Criado, 2014). La ecuación (8) se ha utilizado para calcular el calor obtenido tras el proceso de almacenamiento.

$$P_{r2} = \Delta X * m_{10} * \Delta H_{reaccion} - m_{10} * C_{p10} * (T_{r2} - T_{10}) - m_9 * C_{p9} * (T_{r2} - T_9) \quad (8)$$

Tomando como  $\Delta X = 0.6$  y la temperatura del reactor exotérmico  $T_{r2} = 723 K$ . De la salida del reactor exotérmico obtenemos un flujo (11) que es el flujo que ha sido introducido en exceso para la reacción debido a la necesidad de hacer

fluidizar los sólidos y el flujo (12) de hidróxido de calcio junto al óxido de calcio que no ha reaccionado que son introducidos al intercambiador (HX1), donde se consigue transferir la mayor cantidad posible de energía que contiene el hidróxido de calcio al flujo (14) de agua que llega del tanque de almacenamiento de agua y sale como el flujo (9) para ser dirigido al reactor y llevar a cabo la reacción exotérmica. Como salida del intercambiador (HX1) tenemos, el flujo (9) de vapor de agua precalentado por el flujo (12) para conseguir que la mínima energía de la reacción sea utilizada para precalentar el agua, y el flujo (13) que es el hidróxido de calcio junto al óxido de calcio sin reaccionar que van dirigidos al tanque de almacenamiento. Las ecuaciones (10), (11) y (12) han sido utilizadas para calcular la transferencia de calor entre los sólidos y el vapor de agua en el intercambiador HX1.

$$Q_{cede_{sólidos}} = m_{12} * C_{p_{12}} * (T_{13} - T_{12}) \quad (10)$$

$$Q_{recibe_{H_2O}} = m_{14} * C_{p_{H_2O}} * (T_9 - T_{14}) + Q_{evap} \quad (11)$$

$$Q_{evap} = m_{14} * \left( h_{vap_{H_2O}}(T = T_9) - h_{liq_{H_2O}}(T = T_{14}) \right) \quad (12)$$

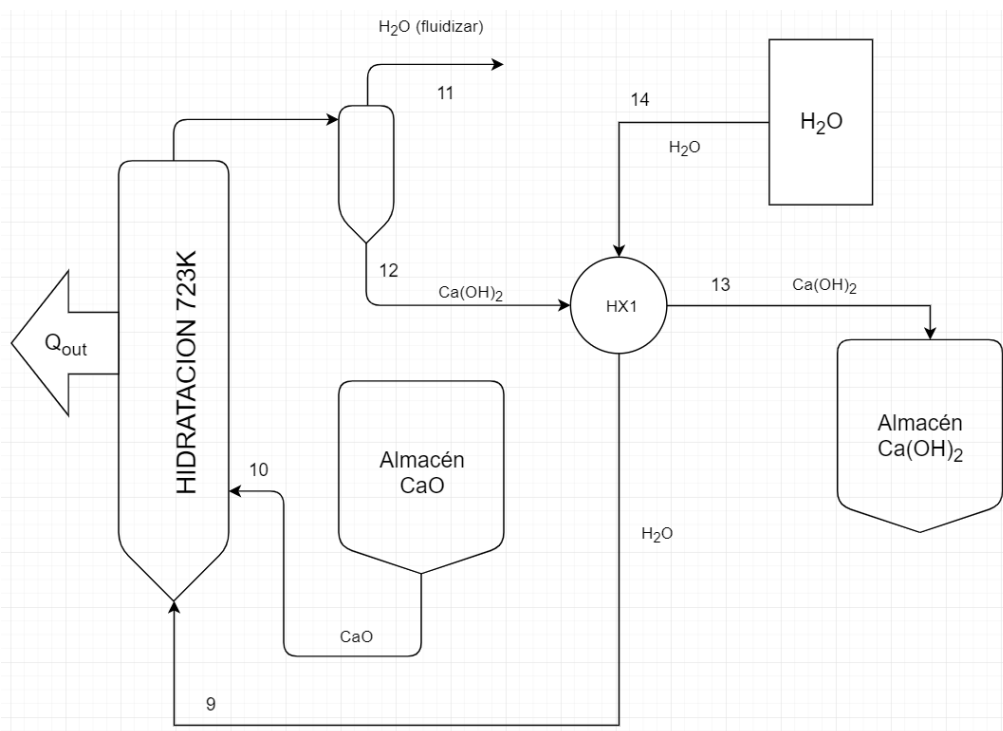


Figura 16. Diagrama gráfico del proceso exotérmico de la reacción

En cada balance de energía realizado para la simulación del sistema TCES, se han utilizado los  $C_p$  medios de los flujos de las dos temperaturas (máxima y mínima) a las que variaba el flujo.

En el caso de los valores de  $C_p$  medio del agua, simplemente ha sido calculado mediante una media aritmética del valor  $C_p$  a la temperatura de entrada a un volumen de control y el  $C_p$  a la temperatura de salida del volumen de control. A modo de ejemplo para el cálculo del calor que recibe el agua en el intercambiador HX1 de la Figura 16, el valor del calor específico usado en la ecuación (11) se presenta en la ecuación (13), y así sería con todos los valores de los calores específicos de los flujos de un solo compuesto ( $\text{CaO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) usados para el modelo.

$$C_{p_{\text{H}_2\text{O}}}(T_9, T_{14}) = \frac{C_{p_{\text{H}_2\text{O}}}(T = T_9, p = 1\text{bar}) + C_{p_{\text{H}_2\text{O}}}(T = T_{14}, p = 1\text{bar})}{2} \quad (13)$$

Para los valores de los calores específicos en los que el flujo estaba formado por un determinado porcentaje de dos compuestos distintos, el valor de  $C_p$  ha sido calculado con ayuda de las fracciones másicas calculadas en las ecuaciones (15) y (16), con el previo cálculo de la media aritmética del  $C_p$  de cada uno de los sólidos a las temperaturas de entrada y salida del intercambiador. A modo de ejemplo en la ecuación (14) vamos a tomar el valor de  $C_p$  del flujo de sólidos en el intercambiador HX1 usado en la ecuación (10) para el cálculo del calor cedido por los sólidos.

$$C_{p_{12}} = f_{\text{CaO}} * C_{p_{\text{CaO}}} + f_{\text{hidrox}} * C_{p_{\text{hidrox}}} \quad (14)$$

$$f_{\text{CaO}} = \frac{m_{\text{CaO}}}{m_{\text{total}, \text{sólidos}}} = \frac{27.11}{80.83} = 0.3354 \quad (15)$$

$$f_{\text{hidrox}} = \frac{m_{\text{hidrox}}}{m_{\text{total}, \text{sólidos}}} = \frac{53.72}{80.83} = 0.6646 \quad (16)$$

### 4.3. Resultados

Tras ser explicado el proceso del cálculo y simulación del modelo en los procesos de carga y descarga de energía, se va a proceder a la exposición de los resultados obtenidos. En la Tabla 6 se observan los distintos flujos numerados y que fueron explicados en el apartado anterior, donde se expone la composición de cada flujo, caudal másico, presión y temperatura.

Tabla 6. Resultados de los flujos representados en los procesos de carga y descarga del sistema.

Flujo (nº)	Flujo másico (kg/s)	Composición del flujo (%)	Presión (bar)	Temperatura (K)
1	80.83	66.46 (Ca(OH) <sub>2</sub> ) 33.54 (CaO)	1	530
2	2	H <sub>2</sub> O	1.2	390
3	20.98	H <sub>2</sub> O	1	753
4	67.77	CaO	1	753
5	20.98	H <sub>2</sub> O	1	388
6	80.83	66.46 (Ca(OH) <sub>2</sub> ) 33.54 (CaO)	1	373
7	20.98	H <sub>2</sub> O (x <sub>vapor</sub> =0.1)	1	373
8	2	H <sub>2</sub> O	1	373
9	13.46	H <sub>2</sub> O	1	595.4
10	67.77	CaO	1	753
11	0.4	H <sub>2</sub> O	1	723
12	80.83	66.46 (Ca(OH) <sub>2</sub> ) 33.54 (CaO)	1	723
13	80.83	66.46 (Ca(OH) <sub>2</sub> ) 33.54 (CaO)	1	373
14	13.46	H <sub>2</sub> O	1	373

Como datos a destacar sobre los resultados e hipótesis para el modelado del sistema tenemos los siguientes:

1. Almacenamiento del agua con un título de vapor de 0.1, con lo que estamos almacenando un 10% del flujo total de agua que entra al tanque de almacenamiento en forma de vapor, lo que implica que el volumen necesario para el tanque debe de ser mayor que si toda el agua almacenada estuviese en fase líquida. Desde el punto de vista termodinámico es una ventaja, puesto que el flujo que se utiliza para fluidizar los sólidos en el reactor no es necesario aportarle energía para hacer evaporar toda el agua, pero desde el punto de vista técnico es una desventaja, ya que el volumen necesario del tanque de almacenamiento del agua es mayor, lo que implica unos costes de inversión mucho mayores al ser necesario un tanque de unas mayores dimensiones.
2. Almacenamiento de los sólidos para el proceso endotérmico (Ca(OH)<sub>2</sub> y CaO) y del agua a 373 K, es un caso parecido al comentado en el apartado anterior, y es que desde el punto de vista termodinámico, el almacenamiento tanto de los sólidos como del agua a una temperatura de 373 K es una ventaja, ya que para el momento de necesitar aportarles energía a los flujos, tanto de los sólidos como del agua, la cantidad de energía requerida para elevar su temperatura a la del reactor va a ser menor, que si fuesen almacenados a temperatura ambiente. Por el contrario, desde el punto de vista técnico, se necesita cierta energía extra para mantener los tanques de almacenamiento a esta temperatura



Por otro lado, se han de mostrar los valores de los consumos y cesiones de energía que tienen lugar a lo largo de todo el sistema como se expone en la Tabla 7.

Tabla 7. Resultados de los consumos y cesiones de energía en el sistema (proceso de carga y descarga)

Equipos		Potencia requerida o cedida (MW)
Equipos proceso endotérmico	Reactor endotérmico	$Q_{csp} = 100$
	Intercambiador HX2 (efectividad=0.96)	$Q_{cedido_{H_2O}} = 15.932$ $Q_{recibe_{solids}} = 15.303$
	Condensador	$P_{cooler} = 43.286$
	Compresor	$P_{comp} = 4.129$
Equipos proceso exotérmico	Reactor exotérmico	$P_{out} = 70.961$
	Intercambiador HX1 (efectividad=0.96)	$Q_{cedido_{solids}} = 35.071$ $Q_{recibe_{H_2O}} = 33.687$

De los resultados de los balances de energía de los equipos que componen el sistema de almacenamiento de energía, expuestos en la Tabla 7 se va a señalar el valor de la energía que ha sido cedida por el sistema y la energía que ha sido necesaria aportar al sistema con las ecuaciones (17) y (18) respectivamente.

$$P_{cede_{sistema}} = P_{out} = 70.961 \text{ MW} \quad (17)$$

$$P_{aporta_{sistema}} = P_{csp} = 100 \text{ MW} \quad (18)$$

Con los resultados obtenidos con las ecuaciones (17) y (18) sobre la potencia aportada al sistema y la que el sistema cede, obtenemos una eficiencia final del sistema de almacenamiento de energía del 71 %, como se realiza en la ecuación (19).

$$\eta = \frac{P_{cede_{sistema}}}{P_{aportado_{sistema}}} = \frac{70.961 \text{ MW}}{100 \text{ MW}} = 0.7096 * 100 \approx 71\% \quad (19)$$

Como datos a comentar dentro del resultado obtenido en la ecuación (15), de la eficiencia del sistema de almacenamiento de la energía recibida de una CSP, se puede decir que para el modelado del sistema se ha aproximado la eficiencia de los intercambiadores a un 96%, siendo este un valor algo alejado en la realidad, ya que no se han tenido en cuenta las pérdidas de carga que tiene lugar al ser un fluido circulado a través de conductos, además de mantener las

temperaturas constantes a lo largo de los conductos entre los distintos procesos, y esto haría una reducción considerable de lo que sería la eficiencia real del sistema de almacenamiento de la energía recibida de la CSP. Además, el calor que cede el flujo (5) de vapor de agua en el condensador de la Figura 15, podría ser utilizado para devolverlo a la CSP o a la entrada del reactor endotérmico, en lugar de transferir esa energía al ambiente.

Por tanto, la potencia de 100MW que recibe el sistema de almacenamiento de la CSP, el 71% de esa potencia recibida ha sido posible conservar desde el momento en que se dispuso a almacenar la energía hasta la hora de extraer la energía almacenada mediante la reacción exotérmica, por lo que el rendimiento del sistema ha obtenido un valor bastante aceptable, ya que la mayor parte de la energía que se recibió para almacenar ha sido conservada para disponer de ella en el momento que se quisiera. Además, se ha de indicar que el modelado del sistema de almacenamiento de energía termoquímica no está optimizado, por lo que los valores obtenidos pueden tener una variación considerable.

## 5. Conclusiones

El almacenamiento de energía solar térmica es de gran importancia puesto que nos permite disponer de energía en el periodo de tiempo que la climatología no sea favorable, por lo que hace posible que las fuentes de energía renovables no gestionables, den la posibilidad de disponer de esa energía en horas nocturnas o simplemente en periodos de tiempo en los que la climatología impida la correcta extracción de energía del recurso renovable en cuestión.

Los sistemas de almacenamiento de energía solar térmica mediante procesos termoquímicos, aunque aún estén en una fase de desarrollo e investigación parecen ser sistemas prometedores debido a las características que presentan en cuanto a densidad de energía, transporte y periodo en almacenamiento de energía. Estos datos presentan grandes ventajas comparando con los sistemas usados actualmente de almacenamiento de energía mediante calor latente y sensible, pero la gran desventaja de los procesos termoquímicos es la madurez y experiencia que, al estar en fase de investigación, apenas hay datos experimentales de algunos de los compuestos usados para llevar a cabo el almacenamiento de energía.

En el proceso de selección del candidato a usar como compuesto para el modelo de simulación (realizado en EES) para la aplicación del sistema de almacenamiento de energía termoquímico, el  $\text{Ca(OH)}_2$  ha sido el que ha presentado menos desventajas en comparación al resto de compuestos, al aplicar los puntos del criterio seleccionado. Además, ha destacado en varios de los puntos de forma positiva como: el bajo volumen molar, la buena reversibilidad, disponibilidad y precio del compuesto, buena separación de los productos, entre otros. Tras la simulación del sistema, los resultados de la eficiencia del sistema de almacenamiento termoquímico fueron bastante positivos, ya que la eficiencia del sistema fue del 70%.

Por todo lo expuesto, la conclusión sobre el uso de hidróxido de calcio como compuesto para la aplicación de TES es que tiene un alto potencial por lo que su implantación como sistema de almacenamiento de energía en una CSP debe ser positivo.

## Referencias

- Aristov, Y., Parmon, V., Cacciola, G., & Giordano, N. (1993). High-temperature chemical heat pump based on reversible catalytic reactions of cyclohexane-dehydrogenation/benzene-hydrogenation: Comparison of the potentialities of different flow diagrams. *International Journal of Energy Research*, 17(4), 293-303.
- Bencic, S. (abril de 2001). *Ammonia Synthesis Promoted by Iron Catalysts*. Obtenido de <https://web.archive.org/web/20121021155738/http://www.cem.msu.edu/~cem924sg/SandraBencic.pdf>
- Bogdanović, M. F. (15 de junio de 2009). *High Temperature Metal Hydrides as Heat Storage*. Obtenido de *International journal of molecular sciences*, 10(1), 325–344: <https://doi.org/10.3390/ijms10010325>
- Bolívar, G. (2019). *Peróxido de bario (BaO<sub>2</sub>): estructura, propiedades y usos*. Obtenido de <https://www.lifeder.com/peroxido-de-bario/>
- BV, L. (2020). *Efectos ambientales y sobre la salud del plomo*. Obtenido de <https://www.agenciasinc.es/Noticias/Hidruro-de-Magnesio-mas-cerca-de-un-acumulador-ligero-de-hidrogeno>
- Cabeza, L., Solé, A., Fontanet, X., Barreneche, C., Jové, A., Gallas, M., . . . Fernández, A. (2020). Thermochemical energy storage by consecutive reactions for higher efficient concentrated solar power plants (CSP): Proof of concept.
- Cabrera, F. M. (diciembre de 2003). [https://www.idae.es/uploads/documentos/documentos\\_11227\\_e12\\_termoelectrica\\_A\\_fd47d41f.pdf](https://www.idae.es/uploads/documentos/documentos_11227_e12_termoelectrica_A_fd47d41f.pdf). Obtenido de <http://www.tecnicaindustrial.es/TIAdmin/Numeros/9/43/a43.pdf>
- Carrillo, A., Sastre, D., Serrano, D., Pizarro, P., & Coronado, J. (21 de 3 de 2016). Revisiting the BaO<sub>2</sub>/BaO redox cycle for solar thermochemical energy storage. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(11), 8039-8048.
- Chacartegui, R., Alovísio, A., Ortiz, C., Valverde, J., Verda, V., & Becerra, J. (1 de 7 de 2016). Thermochemical energy storage of concentrated solar power by integration of the calcium looping process and a CO<sub>2</sub> power cycle. *Applied Energy*, 173, 589-605.
- Chen, C., Aryafar, H., Lovegrove, K., & Lavine, A. (2017). Modeling of ammonia synthesis to produce supercritical steam for solar thermochemical energy storage. *Solar Energy*, 155, 363-371.
- Commission, A. A. (2 de junio de 2020). *intoxicación con cobalto*.
- Ervin, G. (1977). Solar heat storage using chemical reactions. *Journal of Solid State Chemistry*, 22(1), 51-61.

- Estadística minera de España, A. T. (2003). *Yacimientos y coste de estroncio*.  
Obtenido de  
[https://www.igme.es/PanoramaMinero/Historico/2003\\_04/ESTRONCI03.pdf](https://www.igme.es/PanoramaMinero/Historico/2003_04/ESTRONCI03.pdf)
- F. Burriel Martí, F. L. (2008). *Química analítica cualitativa*. Obtenido de Thomson:  
<https://books.google.es/books?id=QChYqMIUL8C&pg=PA175#v=onepage&q&f=false>
- GreenFacts. (2007). *Metano*. Obtenido de Resumen de GreenFacts sobre el cambio climático :  
<https://www.greenfacts.org/es/glosario/mno/metano.htm#:~:text=El%20metano%20es%20un%20gas,como%20gas%20de%20efecto%20invernadero.>
- Haffley, R. B. (1962). *The Hydrolysis of Sulfamic Acid*. Obtenido de Consultado el 25-6-2020 en: <http://journals.iupui.edu/index.php/ias/article/view/6070/6090>
- Julián Puszkiel, A. L. (Septiembre de 2007). *CARACTERIZACIÓN CINÉTICA Y TERMODINÁMICA DEL HIDRURO COMPLEJO  $Mg_2FeH_6$* . Obtenido de [https://www.researchgate.net/publication/322200121\\_CARACTERIZACION\\_CINETICA\\_Y\\_TERMODINAMICA\\_DEL\\_HIDRURO\\_COMPLEJO\\_Mg\\_2\\_FeH\\_6](https://www.researchgate.net/publication/322200121_CARACTERIZACION_CINETICA_Y_TERMODINAMICA_DEL_HIDRURO_COMPLEJO_Mg_2_FeH_6)
- Jutsen, R. G. (1978). *Energy storage the reversible oxidation of barium oxide*.
- Kaplan, G. M. (1 de mayo de 2020). *Wikipedia*. Obtenido de [https://es.wikipedia.org/wiki/Energía\\_termosolar\\_de\\_concentración](https://es.wikipedia.org/wiki/Energía_termosolar_de_concentración)
- Kiyoura, R., & Urano, K. (1 de 10 de 1970). Mechanism, Kinetics, and Equilibrium of Thermal Decomposition of Ammonium Sulfate. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 9(4), 489-494.
- Kuravi, S., Trahan, J., Goswami, D., Rahman, M., & Stefanakos, E. (2013). Thermal energy storage technologies and systems for concentrating solar power plants. *Progress in Energy and Combustion Science*, 39(4), 285-319.
- Liu, M., Steven Tay, N., Bell, S., Belusko, M., Jacob, R., Will, G., . . . Bruno, F. (2016). Review on concentrating solar power plants and new developments in high temperature thermal energy storage technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 1411-1432.
- Manuel Bestratén Bellovi, T. P. (2020). *Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo*. Obtenido de Reacciones químicas peligrosas con el agua: Consultado el 25-6-2020 en: <https://es.wikipedia.org/wiki/Bario>
- Marlene Lariza Andrade Guel, L. I. (14 de Marzo de 2012). *Carbon nanotubes: Funcionalization and biological applications*. Obtenido de [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1870-01952012000300002](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1870-01952012000300002)
- Mastronardo, E., Bonaccorsi, L., Kato, Y., Piperopoulos, E., Lanza, M., & Milone, C. (2017). Strategies for the enhancement of heat storage materials performances for  $MgO/H_2O/Mg(OH)_2$  thermochemical storage system. *Applied Thermal Engineering*, 120, 626-634.

- Medicine, N. L. (mayo de 2019). *Análisis termogravimétrico*. Obtenido de [https://es.wikipedia.org/wiki/Análisis\\_termogravimétrico](https://es.wikipedia.org/wiki/Análisis_termogravimétrico)
- MSc. Enma Manals-Cutiño, D. M.-M.-O. (Abril de 2011). *THERMOGRAVIMETRIC AND THERMAL ANALYSIS DIFFERENTIAL DIFFERENT VEGETABLE BIOMASSES*. Obtenido de [http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S2224-61852011000200005](http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2224-61852011000200005)
- Ottmar Edenhofer, R. P.-M. (2015). *RENEWABLE ENERGY SOURCES AND CLIMATE CHANGE MITIGATION*. Obtenido de [https://archive.ipcc.ch/pdf/special-reports/srren/SRREN\\_FD\\_SPM\\_final.pdf](https://archive.ipcc.ch/pdf/special-reports/srren/SRREN_FD_SPM_final.pdf)
- Pardo, P., Deydier, A., Anxionnaz-Minvielle, Z., Rougé, S., Cabassud, M., & Cognet, P. (4 de 2014). A review on high temperature thermochemical heat energy storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32, 591-610.
- Qu, X., Li, Y., Li, P., Wan, Q., & Zhai, F. (1 de 12 de 2015). The development of metal hydrides using as concentrating solar thermal storage materials. *Frontiers of Materials Science*, 9(4), 317-331. Higher Education Press.
- Rhodes, N., Barde, A., Randhir, K., Li, L., Hahn, D., Mei, R., . . . Auyeung, N. (23 de 11 de 2015). Solar Thermochemical Energy Storage Through Carbonation Cycles of SrCO<sub>3</sub>/SrO Supported on SrZrO<sub>3</sub>. *ChemSusChem*, 8(22), 3793-3798.
- Ricardo Chacartegui, J. M. (26 de julio de 2019). *Off-design model of concentrating solar power plant with thermochemical energy storage based on calcium-looping*. Obtenido de <https://doi.org/10.1063/1.5117755>
- Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F., & Hirscher, M. (2007). Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(9), 1121-1140.
- Schmidt, M., & Linder, M. (2017). Power generation based on the Ca(OH)<sub>2</sub>/CaO thermochemical storage system – Experimental investigation of discharge operation modes in lab scale and corresponding conceptual process design. *Applied Energy*, 203, 594-607.
- Sembira, A., & Dunn, J. (1996). High temperature calibration of DTA and DSC apparatus using encapsulated samples. *Thermochimica Acta*, 274, 113-124.
- Shao, H., Xin, G., Zheng, J., Li, X., & Akiba, E. (2012). Nanotechnology in Mg-based materials for hydrogen storage. *Nano Energy*, 1(4), 590-601.
- Singh, A., Tescari, S., Lantin, G., Agrafiotis, C., Roeb, M., & Sattler, C. (2017). Solar thermochemical heat storage via the Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoO looping cycle: Storage reactor modelling and experimental validation. *Solar Energy*, 144, 453-465.
- SolarPACES. (2019). *Concentrating Solar Power Projects*. Obtenido de consultado el 15 de mayo de 2020: <https://solarpaces.nrel.gov/>



- Territorio, C. d. (2006). *Informe de Medio Ambiente en Andalucía (IMA)*. Obtenido de [http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/portal\\_web/ima/2016/ima2016.pdf](http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/portal_web/ima/2016/ima2016.pdf)
- T-SOLAR. (24 de julio de 2018). *Estado actual de la energía termosolar (CSP) a nivel global*. Obtenido de <https://www.tsolar.com/es/noticias/estado-actual-de-la-energia-termosolar-csp-a-nivel-global.html>
- UAM, i. d. (8 de Marzo de 2010). *Hidruro de Magnesio: más cerca de un acumulador ligero de hidrógeno*. Obtenido de <https://www.agenciasinc.es/Noticias/Hidruro-de-Magnesio-mas-cerca-de-un-acumulador-ligero-de-hidrogeno>
- Unidas, N. (diciembre de 2019). *Acción climática (COP25)*. Obtenido de <https://www.un.org/es/climatechange/>
- Valeriano Ruiz, M. S.-B. (2020). *Evaluación del potencial de energía solar termoeléctrica*. Obtenido de [https://www.idae.es/uploads/documentos/documentos\\_11227\\_e12\\_termoelectrica\\_A\\_fd47d41f.pdf](https://www.idae.es/uploads/documentos/documentos_11227_e12_termoelectrica_A_fd47d41f.pdf)
- Varela, J. (27 de agosto de 2015). *El proceso Haber-Bosch para la síntesis del amoníaco. Un hito industrial*. Obtenido de <https://ahombrosdegigantescienciatecnologia.wordpress.com/2015/08/27/el-proceso-haber-bosch-la-sintesis-del-amoniaco-un-hito-industrial/>
- Wentworth, W., & Chen, E. (1976). *SIMPLE THERMAL DECOMPOSITION REACTIONS FOR STORAGE OF SOLAR THERMAL ENERGY*. Pergamon Press.
- Y.A. Criado, M. A.-M. (5 de diciembre de 2014). *Conceptual process design of a CaO/Ca(OH)<sub>2</sub> thermochemical energy storage system using fluidized bed reactors*. Obtenido de consultado el 1-5-2020 [http://digital.csic.es/bitstream/10261/104186/1/Conceptual\\_process\\_Criado.pdf](http://digital.csic.es/bitstream/10261/104186/1/Conceptual_process_Criado.pdf)

## Anexo

Código del modelo en EES:

```
"SIMULACIÓN ALMACENAMIENTO TERMOQUIMICO CON Ca(OH)2"  "ULTIMO MODELO VALIDADO"

"1º SIMULACIÓN PROCESO DE DESHIDRATACIÓN DEL MODELO Ca(OH)2"

"XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX"
"funciones"

"intercambiador de calor"
Procedure hx6(dTmin_HX,Gcp_c,Gcp_f,T_c_in,T_f_in:T_c_out,T_f_out,PHI_max,PHI_exc,eps,Q_HE[1..20],
T_hot[1..20], T_cold[1..20])

  If (Gcp_c>Gcp_f) Then
    T_f_out := T_c_in - dTmin_HX
    PHI_exc := Gcp_f*(T_f_out - T_f_in)
    T_c_out := T_c_in - PHI_exc/Gcp_c
  Else
    T_c_out = T_f_in + dTmin_HX
    PHI_exc := Gcp_c*(T_c_in - T_c_out)
    T_f_out := T_f_in + PHI_exc/Gcp_f
  Endif

  Gcp_min := min(Gcp_c,Gcp_f)
  PHI_max := Gcp_min*(T_c_in-T_f_in)
  eps := PHI_exc/PHI_max

  T_hot[20]=T_c_in

  T_hot[1]=T_c_out

  T_cold[1]=T_f_in

  T_cold[20]=T_f_out

  Q_HE[1]=0

  Gcp_hot=Gcp_c
  Gcp_cold=Gcp_f

  Q_HE[20]=Gcp_hot*(-T_hot[1]+T_hot[20])

  pass_HE=(Q_HE[20]-Q_HE[1])/20

  Duplicate i=1,18
    Q_HE[i+1]=Q_HE[i]+pass_HE
    T_hot[1+i]=(Q_HE[i+1]/Gcp_hot)+T_hot[1]
    T_cold[1+i]=(Q_HE[i+1]/Gcp_cold)+T_cold[1]
  End

End

"// Functions to calculate mean cp between temp. T1 (C) and T2(C)"
Function cpmcao(T1,T2)
```



$CPm\_CaO.530.753 = cpmcao(530, 753)$

$CPm\_CaO.hidro = f\_masico\_hidro * CPm\_hidro.530.753 + f\_masico\_CaO * CPm\_CaO.530.753$  "media de los Cp de los sólidos a la entrada del reactor, con una media a su vez de los Cp entre las temperaturas de 753K y 530K"

"almacenamiento"

$T\_CaO\_storage = T\_reactor$

$T\_hidro\_storage = 373[K]$  "almacenamiento del  $Ca(OH)_2$ "

"reactor para proceso endotermico de la reaccion"

$P\_csp = 100 * 10^3 [kW]$  "vamos a tomar como entrada al reactor una potencia termica de 100 MW, procedente de la planta CSP"

$DELTAH\_reaccion = 104 [kJ/mol]$  "entalpia de reaccion"

$m\_dot\_H2O\_fluidizar = 2 [kg/s]$  "flujo de vapor de agua impuesto para fluidizar los sólidos de entrada al reactor"

$F\_hidro = F\_solids * 0.6$

$F\_CaO\_sin\_reac = 0.4 * F\_solids$

$m\_dot\_CaO\_sin\_reac = F\_CaO\_sin\_reac * M\_CaO$

$m\_dot\_hidro = F\_hidro * M\_hidro$

$m\_dot\_solids = m\_dot\_hidro + m\_dot\_CaO\_sin\_reac$

$F\_H2O\_reac = F\_hidro$  "flujos molares de los compuestos en mol/s, segun la reaccion. 1 mol de  $Ca(OH)_2 \rightarrow 1$  mol  $CaO + 1$  mol  $H_2O$ "

$m\_dot\_H2O\_reac = F\_H2O\_reac * M\_H2O$  "flujo masico de  $H_2O$ "

$F\_CaO\_reac = F\_H2O\_reac$

$m\_dot\_CaO\_reac = F\_CaO\_reac * M\_CaO$

$m\_dot\_CaO\_total = m\_dot\_CaO\_reac + m\_dot\_CaO\_sin\_reac$

$F\_CaO\_total = F\_CaO\_reac + F\_CaO\_sin\_reac$

$f\_masico\_CaO = m\_dot\_CaO\_sin\_reac / m\_dot\_solids$  "fracciones de los flujos masicos de  $CaO$  y  $Ca(OH)_2$ "

$f\_masico\_hidro = m\_dot\_hidro / m\_dot\_solids$

$P\_csp = m\_dot\_solids * CPm\_CaO.hidro * (T\_reactor - T\_in\_hidro\_reactor) + m\_dot\_H2O\_fluidizar * CPm\_H2O.390.753 * (T\_reactor - T\_in\_H2O\_reactor) + F\_hidro * DELTAH\_reaccion$

$CP\_hidro.373 = cpmcaoh2(373, 373)$

$T\_in\_H2O.HX2 = T\_reactor$

$dTmin\_HX = 15$

$Gcp\_H2O = m\_dot\_H2O\_total * CP\_H2O.753$

$Gcp\_hidro = m\_dot\_solids * CPm\_CaO.hidro$

Call

$hx6(dTmin\_HX, Gcp\_H2O, Gcp\_hidro, T\_in\_H2O.HX2, T\_hidro\_storage: T\_c\_out, T\_f\_out, PHI\_max, PHI\_exc, eps, Q\_HE[1..20], T\_hot[1..20], T\_cold[1..20])$

$T\_f\_out = T\_in\_hidro\_reactor$

"intercambiador 2 (HX2) Balance de energia"

$Q\_recibe.hidro\_HX2 = m\_dot\_solids * CP\_hidro.373 * (T\_in\_hidro\_reactor - T\_hidro\_storage)$

$Q\_cede.H2O\_HX2 = m\_dot\_H2O\_total * CPm\_H2O.HX2 * (T\_out\_H2O\_HX2 - T\_in\_H2O.HX2)$

$eps * Q\_cede.H2O\_HX2 = -Q\_recibe.hidro\_HX2$

$T\_c\_out = T\_out\_H2O\_HX2$

$CP\_H2O\_out\_HX2 = CP(Water, T = T\_out\_H2O\_HX2, P = p\_H2O)$

$CPm\_H2O\_HX2 = (CP\_H2O.753 + CP\_H2O\_out\_HX2) / 2$

"Cooler"

```
p_in_cooler=1[bar]
h_in_cooler=ENTHALPY(Steam,T=T_c_out,P=p_in_cooler)
x_in_cooler=QUALITY(Steam,h=h_in_cooler,P=p_in_cooler)
T_out_cooler=T_H2O_storage
T_H2O_storage=373[K]
x_cooler=0.1
h_out_cooler=643.2[kJ/kg] "entalpia a T=373K y un titulo de vapor de x=0.1"
```

```
Q_cooler=m_dot_H2O_total*(-h_out_cooler+h_in_cooler)
```

```
T_in_H2O_cooler=T_out_H2O_HX2
```

"Compressor"

```
p_in_comp=1[bar]
p_out_comp=1.2[bar]
T_out_H2O_comp=390[K]
h_in_H2O_comp=h_out_cooler
h_out_H2O_comp=ENTHALPY(Steam,T=T_out_H2O_comp,P=p_out_comp)
P_comp=m_dot_H2O_fluidizar*(h_out_H2O_comp-h_in_H2O_comp)
```

"PROCESO DE DESCARGA (REACCION EXOTERMICA)"

```
Q_out_reactor2=DELTA_X*F_CaO_total*DELTA_H_reaccion-m_dot_CaO_total*CP_CaO.723.753*(T_reactor2-
T_in_CaO_reactor2)-m_dot_H2O_total_r2*CPm_H2O_r2*(T_reactor2-T_in_H2O_reactor2)
```

```
T_reactor2=723[K]
DELTA_X=0.6 "conversion de la reaccion"
T_in_CaO_reactor2=T_CaO_storage
CP_H2O.723=CP(Steam,T=T_reactor2,P=p_H2O_r2)
CP_H2O.628=CP(Steam,T=T_in_H2O_reactor2,P=p_H2O_r2)
CPm_H2O_r2=(CP_H2O.723+CP_H2O.628)/2
```

```
CP_CaO.723.753=cpmcao(723,753)
```

"XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX"

"VALORES DEL PROCESO EXOTERMICO"

```
m_dot_H2O_total_r2=m_dot_H2O_reac+m_dot_H2O_flui_r2
m_dot_H2O_flui_r2=0.4[kg/s]
```

```
M_solids=f_masica_hidrox_r2*M_hidrox+f_masica_CaO_r2*M_CaO
```

```
CP_CaO.753=cpmcao(753,753)
```

```
p_H2O_r2=1[bar]
```

```
f_masica_CaO_r2=m_dot_CaO_sin_reac/m_dot_solids
f_masica_hidrox_r2=m_dot_hidrox/m_dot_solids
```

"XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX"

"hexchanger 1 (HX1)"

```
Q_cede_hidrox_HX1=m_dot_solids*CP_hidrox.CaO.HX1*(T_out_hidrox_HX1-T_in_hidrox_HX1)
Q_recibe_H2O_HX1=(m_dot_H2O_total_r2*CP_H2O_in_HX1*(T_out_H2O_HX1-T_in_H2O_HX1)+Q_evap)*eps
Q_recibe_H2O_HX1=-Q_cede_hidrox_HX1
Q_evap=m_dot_H2O_total_r2*DELTA_H_evap
DELTA_H_evap=h_vap.373-h_liq.373
```

$h_{\text{vap},373}=2676[\text{kJ/kg}]$  $h_{\text{liq},373}=418[\text{kJ/kg}]$  $CP_{\text{H}_2\text{O\_in\_HX1}}=CP(\text{Water}, T=T_{\text{H}_2\text{O\_storage}}, P=p_{\text{H}_2\text{O\_r2}})$  $T_{\text{out\_H}_2\text{O\_HX1}}=T_{\text{in\_H}_2\text{O\_reactor2}}$  $T_{\text{in\_H}_2\text{O\_HX1}}=T_{\text{H}_2\text{O\_storage}}$  $T_{\text{in\_hidrox\_HX1}}=T_{\text{reactor2}}$  $T_{\text{out\_hidrox\_HX1}}=T_{\text{hidroxido\_storage}}$ 

" CP\_hidrox a 723K y 373K"

 $CPm_{\text{hidrox},373,723}=cpm_{\text{caoh2}}(373,723)$  $CPm_{\text{CaO},373,723}=cpm_{\text{cao}}(373,723)$  $CP_{\text{hidrox.CaO.HX1}}=f_{\text{masica\_CaO\_r2}}*CPm_{\text{CaO},373,723}+f_{\text{masica\_hidrox\_r2}}*CPm_{\text{hidrox},373,723}$  $ETA_{\text{planta}}=(Q_{\text{out\_reactor2}}/P_{\text{csp}})*100$



